

제염 폐액에서 바나듐- 및 철-피콜리네이트 착화물의 평형분배 모사

심준보[†] · 오원진* · 김종득**

한국원자력연구소 핵화학연구부, *제염해체기술개발부
305-353 대전시 유성구 덕진동 150
**한국과학기술원 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
(2004년 11월 22일 접수, 2005년 2월 17일 채택)

Simulation on the Distribution of Vanadium- and Iron-Picolinate Complexes in the Decontamination Waste Solution

Joon-Bo Shim[†], Won-Zin Oh* and Jong-Duk Kim**

Division of Nuclear Chemical Engineering Research, *Division of Decontamination and Decommissioning Technology Development, Korea Atomic Energy Research Institute, 150, Duckjin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-353, Korea

**Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute Science and Technology, 373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

(Received 22 November 2004; accepted 17 February 2005)

요 약

피콜리네이트 착화제가 들어있는 제염 폐액에서 바나듐 및 철 이온종의 평형분배 거동을 pH 값과 조성이 다른 여러 조건에서 모사하였다. 피콜리네이트 대 바나듐의 몰비를 일정한 값으로 고정하고 금속 이온의 농도를 변화시킬 경우 평형분배 곡선의 형태는 바나듐에 대한 피콜리네이트의 농도가 6배인 고농도 및 3배인 저농도 LOMI 제염 조건의 용액에서 모두 크게 바뀌지 않았다. 그러나 저농도 피콜리네이트 조건의 용액에서는 철(II)-피콜리네이트의 평형분배 곡선의 형태가 많이 변화하였는데, 이와 같은 현상은 용액에 들어있는 철에 대한 피콜리네이트의 상대적인 양이 부족하기 때문에 일어나며 바나듐(III) 및 철(II) 이온종이 피콜리네이트 착화물을 형성하는 안정도 상수(stability constant)의 차이에서 비롯된다. 본 연구에서 구한 평형분배 곡선은 이온교환 조작과 같은 LOMI 제염 폐액의 처리 과정에서 용액의 조건 변화에 따른 반응 현상을 예측하거나 이해하는데 매우 유용하게 활용될 수 있다.

Abstract – The distribution of vanadium and iron ionic species in the presence of picolinate ligand has been simulated at various conditions with different pH values and compositions in the decontamination waste solution. In spite of variations of metal concentration in the decontamination solution, the shape of distribution diagrams were not changed greatly at both high (the molar ratio of picolinate to vanadium is 6) and low (the molar ratio is 3) LOMI decontamination conditions. However, in the solution of low-picolinate condition the shape of the distribution diagram of iron(II)-picolinate complexes was changed significantly. This phenomenon is attributed to the shortage of relative amount of picolinate ligand to iron existed in the solution, and originated from the difference in stability constants for complexes formed between vanadium(III) and iron(II) species with picolinate ligand. The distribution diagrams obtained in this study can be applied very usefully to the prediction or understanding the reaction phenomena occurred at various conditions in the course of the LOMI waste treatments such as an ion exchange operation.

Key words: Decontamination, Distribution, Picolinate, Complexes, Waste Solution, Iron, Vanadium

1. 서 론

폐기물 처리에 있어 착화물의 형성은 심각한 문제를 유발한다. 왜냐하면, 착화제와 양 이온종의 반응에 의해 형성된 착화물이 특히

방사성 폐기물인 경우 처분장에서 장기간에 걸쳐 저장시 방사성 물질의 이동을 유발시켜 처분 안전성을 저해하기 때문이다[1]. 그러므로 방사성 폐기물 속에 들어있는 착화물은 규제 대상이 되며, 방사성 폐기물의 처분 전에 적절한 처리 방법을 이용하여 착화제를 분리 및 제거하는 것이 요구된다[2].

착화제가 들어있는 폐기물의 처리에는 두 가지 방안을 고려할 수 있다. 착화제의 재활용을 위해 회수하거나 그렇지 않으면 산화제 혹

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: njbshim@kaeri.re.kr

[‡]이 논문은 한양대학교 문세기 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

은 환원제 등을 이용하여 착화제를 화학적으로 분해한다. 금속이온 착화물이 들어있는 폐기물을 처리할 때 산이나 염기가 녹지 않도록 용액의 pH를 조절한다. 즉, pH를 증가 또는 감소시킴으로써 착화물이 깨져 녹지 않는 산이나 염기가 형성되어 폐기과정이 용이해질 수 있다.

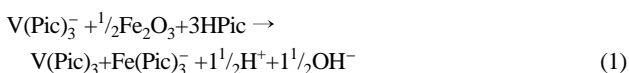
처리할 폐액 중에 존재하는 이온종의 분포를 변화시키기 위하여 pH 값을 조절하는데, pH 값이 달라지면 처리 공정의 조업 조건이나 침전물의 선정에 영향을 줄 수 있다. 용액 중에 존재하는 각 이온종의 상대적인 양 즉, 여러 가지 이온종의 분포는 산 및 착화물의 이미 알려진 관련된 평형상수 값 및 pH 값을 이용하여 계산할 수 있다. 최근에는 용액 내 이온종의 평형분배 및 여타 성분의 용해도에 대한 폐액을 구성하는 성분의 영향을 예측하기 위하여 컴퓨터 코드를 활용하여 모사한다. 이와 같은 모사 결과 즉, 특정한 모델계에서 금속 착화물의 흡착 거동에 대한 지식으로부터 실제 계에서 일어나는 이들의 거동을 매우 유사하게 예측할 수 있다. 착화물의 평형분배는 이온교환 반응에서 일어나는 금속이온의 포집에도 커다란 영향을 준다[3, 4].

본 연구에서는 원자로 냉각계의 방사성 오염물 제거(제염)시 폐기물로 발생하는 low oxidative-state metal Ion(LOMI) 제염용액 내 금속 양이온의 이온교환 특성을 심층 조사할 목적으로, 피콜리네이트 착화제가 들어있는 용액에서 바나듐 및 철 이온종의 착화물 평형분배 거동을 조성과 pH 값이 다른 여러 조건에서 모사하였다.

2. 바나듐-철-피콜리네이트 계에 대한 착화물 평형 계산

2-1. LOMI 제염 및 제염용액의 특성

일반적으로 원자로 냉각계의 방사성 오염물 제거, 즉 제염은 방사성 물질과 함께 퇴적되어 있는 부식 산화막을 제염제 약품을 사용하여 화학적으로 용해시켜 제거하는 조작이다. LOMI 제염의 화학 반응은 1몰의 바나듐 2가 이온(V^{2+})이 원자력 발전소의 1차 냉각수 계통의 내부 표면 위에 형성된 부식 산화막 구조 내에 존재하는 1몰의 철 3가 이온(Fe^{3+})과 반응하여 부식 산화막을 환원 용해시킨다. 이로 인해 부식 산화막을 구성하는 철 이온이 2가 상태로 환원된 뒤 제염 용액 속으로 용출된다. 여기서 용해시킨 철 이온의 재침적을 방지하기 위하여 철-피콜리네이트 착화물을 형성하는데 피콜린 산이 3몰 필요하다[5]. 따라서 2가의 바나듐 피콜리네이트가 들어있는 LOMI 제염제에 의한 철 산화물의 총괄 용해반응은 아래의 반응식처럼 진행된다.



Pic는 피콜리네이트 음이온을 나타낸다.

LOMI 제염공정의 초기 단계에서 제염제의 유효 성분은 2가 상태인 바나듐(II) 트리스 피콜리네이트, $V(Pic)_3$ 착화물로서, 피콜리네이트(Pic^-) 대 바나듐의 몰비가 3:1부터 6:1 범위에서 생성된다. 피콜리네이트 대 바나듐의 몰비가 2.5:1 이하이면 바나듐(II) 비스 피콜리네이트, $V(Pic)_2$ 가 지배적인 성분이 된다.

제염 조작이 종료되기 직전의 제염 용액에는 바나듐은 수산화 바나듐(III)의 비스 피콜리네이트 $V(OH)(Pic)_2$ 염과, 산화막에서 용출된 철은 철(II) 트리스 피콜리네이트 $Fe(Pic)_3$, 철(II) 비스 피콜리네

Table 1. Ionic and undissociated soluble species in solution during a LOMI decontamination

Chemical name	Species
Water	H^+, OH^-
Sodium hydroxide	Na^+, OH^-
Formic acid	$HCOOH, H^+, COOH^-$
Picolinic acid	$HPic, H^+, Pic^-$
Free metal ions	V^{2+}, V^{3+}, Fe^{2+}
Vanadium(II) complexes	$V(Pic)_1^+, V(Pic)_2, V(Pic)_3^-$
Vanadium(III) complexes	$V(Pic)_1^{2+}, V(Pic)_2^+, V(Pic)_3, V(OH)(Pic)_2$
Iron(II) complexes	$Fe(Pic)_1^+, Fe(Pic)_2, Fe(Pic)_3$
Iron(III) complexes	These complexes do not exist to any significant extent during a LOMI decontamination

이트 $Fe(Pic)_2$, 철(II) 모노 피콜리네이트 $Fe(Pic)_1^+$ 등이 주로 들어 있다[5]. Table 1에 LOMI 제염 용액에 존재할 수 있는 여러 가지 종류의 화학종을 실었다. LOMI 제염에서 개미산 및 수산화나트륨은 용액의 pH 값 조절 및 완충 용액 역할을 위해 사용된다.

2-2. 바나듐-철-피콜리네이트 계의 착화물 평형 계산

여러 성분의 금속 및 착화제로 구성되는 계에서 모든 화학종의 평형 농도는 물질수지식 및 평형상수식 등 일련의 방정식을 풀어 계산할 수 있다. 이 계산을 위해서는 용액의 pH 값, 금속과 착화제의 총 농도 및 이들 반응의 평형상수 값 등이 입력되어야 한다. 평형 방정식의 계산에는 개인용 컴퓨터 및 기존의 컴퓨터 프로그램을 유용하게 활용할 수 있다[6, 7].

LOMI 제염공정 적용의 마지막 단계에서는 용액에 들어있는 2가의 바나듐 이온은 모두 철 산화물의 환원 용해반응에 사용되어 3가 상태로 산화되었다고 가정하였다. 왜냐하면, 원자로 냉각계의 배관재료가 화학제염에 의해 부식 손상되지 않도록 제염조작시 제염제 유효성분의 양을 용해시킬 산화물의 양보다 과잉이 되지 않게 제어하기 때문에 제염제인 바나듐 2가 이온은 거의 모두 소모되어 3가 상태로 산화될 수 있다[5]. 이는 제염용액의 색깔 변화로도 확인할 수 있는데, LOMI 제염공정 시작 단계와 종료 단계에서의 pH 값이 변하며 바나듐 2가 이온이 들어있는 초기 제염용액의 색이 종료 직전에는 3가의 바나듐 피콜리네이트의 색으로 바뀐다[5, 8]. 바나듐, 철 및 피콜리네이트 착화제의 총 양은 제염 용액 내 들어있는 모든 이온종의 합이므로 아래와 같이 물질수지식으로 나타낼 수 있다.

$$[V_{total}] = [V^{3+}] + [V(Pic)_1^{2+}] + [V(Pic)_2^+] + [V(Pic)_3] + [V(Pic)_2(OH)] \quad (2)$$

$$[Fe_{total}] = [Fe^{2+}] + [Fe(Pic)_1^+] + [Fe(Pic)_2] + [Fe(Pic)_3] \quad (3)$$

$$[Pic_{total}] = [Pic^-] + [HPic] + [V(Pic)_1^{2+}] + [2V(Pic)_2^+] + [3V(Pic)_3] + [2V(Pic)_2(OH)] + [Fe(Pic)_1^+] + [2Fe(Pic)_2] + [3Fe(Pic)_3] \quad (4)$$

Table 2에는 본 계산에 사용한 평형 반응식 및 안정도 상수 값을 나타내었다. LOMI 제염용액 내 들어있는 $V(III)$ -피콜리네이트 및 $Fe(II)$ -피콜리네이트 착화물을 포함한 여러 가지 화학종에 대한 용액평형 자료는 문헌에서 얻었다[9-11]. (2)-(4) 물질수지식 및 평형상수로부터 피콜리네이트 농도에 대한 식을 7차 다항식으로 유도할 수 있었다[12]. 제염 용액 중의 이온종 및 금속-피콜리네이트 착화물 종의 분율, 착화물을 형성하지 않은 피콜리네이트 착화제의 농도는 V_{total} , Fe_{total} , Pic_{total} 등 각 성분의 초기 총 농도 값 및 용액 pH 값을 입력하고 컴퓨터 프로그램을 활용하여 이론적으로 계산하였다[12].

Table 2. The Dissociation equilibria and pKa values [9-11]

Dissociation reactions	pKa
$\text{HPic} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Pic}^-$	5.21
$\text{V(III)(Pic)}_1^{2+} \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{Pic}^-$	5.72
$\text{V(III)(Pic)}_2^+ \rightleftharpoons \text{V(III)(Pic)}_1^{2+} + \text{Pic}^-$	6.56
$\text{V(III)(Pic)}_3 \rightleftharpoons \text{V(III)(Pic)}_2^+ + \text{Pic}^-$	4.07
$\text{V(III)(OH)(Pic)}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{V(III)(Pic)}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	2.66
$\text{Fe(II)(Pic)}_1^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Pic}^-$	4.90
$\text{Fe(II)(Pic)}_2 \rightleftharpoons \text{Fe(II)(Pic)}_1^+ + \text{Pic}^-$	4.10
$\text{Fe(II)(Pic)}_3^- \rightleftharpoons \text{Fe(II)(Pic)}_2 + \text{Pic}^-$	3.30

3. 결과 및 고찰

제염조업이 끝난 뒤 피콜리네이트 착화제와 방사성 이온종이 들어있는 LOMI 제염용액으로부터 방사성 물질인 양 이온만을 효과적으로 분리하기 위해서는, 피콜리네이트 착화제가 들어있는 용액 내 이온종의 착화물 평형에 관한 정보가 있어야 한다. 평형 상태에 있는 착화물의 분배 상태를 금속 이온과 착화제의 총 농도 및 용액의 pH 값으로부터 계산할 수 있다. 이 계산은 매우 복잡하지만, Perrin 및 Sayce[6], Ingri 등[13]이 개발한 COMICS이나 HALTAFALL 등의 컴퓨터 프로그램이 매우 유용하다. 본 연구에서는 피콜리네이트가 들어있는 제염용액 계에 대하여 이와 같은 프로그램을 응용 및 수정하여 사용하였다[12].

일정량의 바나듐(III), 철(II) 및 피콜린 산으로 이루어진 LOMI 제염용액에는 여러 가지 이온종이 들어있으며, pH 등 용액의 조건이 달라지면 이온종의 분배 상태가 달라진다. 바나듐(III), 철(II) 및 피콜리네이트로 이루어진 모델 용액에서 용액의 pH 값과 조성을 변화시켜가면서 이온종의 평형분배를 계산하여 분배곡선으로 나타내었다.

3-1. 고농도 피콜리네이트 용액 조건의 평형분배 곡선

3-1-1. V:Fe:Pic=1:0.8:6 모델 용액

용해된 철의 양이 바나듐의 50%를 초과하고, 피콜리네이트 대 바나듐의 비가 고농도 피콜리네이트 LOMI 제염의 전형적인 조성인 6:1을 유지하는 모델 용액 계의 평형분배 곡선을 계산하였다. Fig. 1(a)는 바나듐 농도가 6 mM인 용액의 계산 결과를 바탕으로 바나듐(III)-피콜리네이트 착화물의 평형분배를 pH의 함수로 작성한 평형분배 곡선이다. Fig. 1(b)는 철 농도가 바나듐 농도의 80%인 4.8 mM의 경우에 pH의 함수로 그린 철(II)-피콜리네이트 착화물의 평형분배 곡선이다.

바나듐 농도가 3 mM일 때 바나듐(III)-피콜리네이트 착화물 및 철 농도가 2.4 mM일 때 철(II)-피콜리네이트 착화물의 평형분배 곡선은 Fig. 2에 실었다. 또한, 본 논문에는 실리지 않았지만 고농도 조건에서의 영향을 확인하기 위하여 바나듐 및 철의 농도가 각각 10 mM 및 8 mM로 증가한 용액에 대한 평형분배 곡선도 작성하였다. 이와 같은 평형분배 곡선으로부터 피콜리네이트 대 금속의 물비가 일정한 값으로 고정되면 제염용액 내 금속의 농도가 달라져도 평형분배 곡선의 형태에는 큰 차이가 없었다.

3-1-2. V:Fe:Pic=1:x:6 모델 용액

해된 철의 농도가 바나듐 농도의 50% 이하인 용액에서 용액의 조성이 평형분배 곡선의 형태에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 3(a)는 바나듐 농도가 6 mM인 용액에서 바나듐(III)-피콜리네이트의 평형분배 곡선이고, 철 농도가 바나듐의 20%인 1.2 mM 용액에서 철

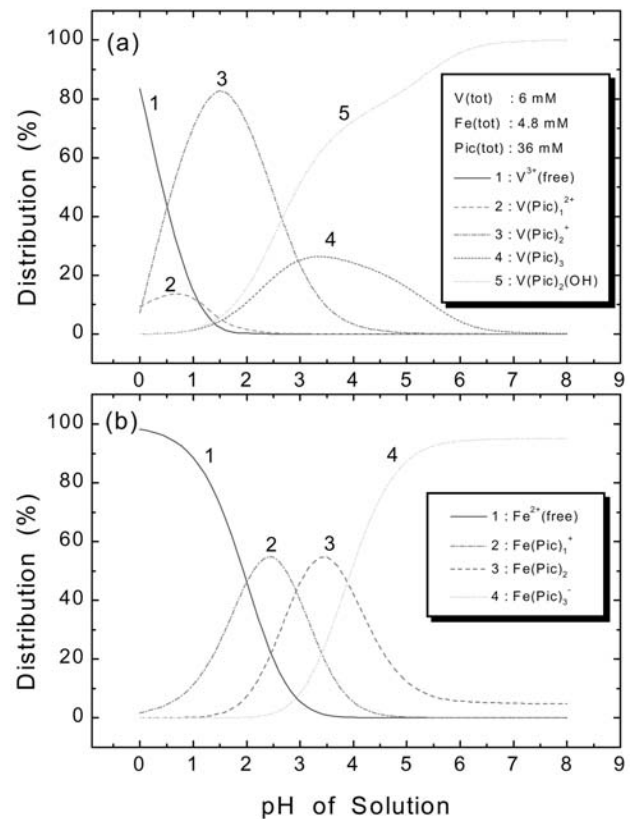


Fig. 1. Distribution diagram of vanadic-picolinate (a) and ferrous-picolinate complexes (b) in the high-picolinate model decontamination solution. $\text{V}^{3+}=6 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{2+}=4.8 \text{ mM}$, Picolinate=36 mM.

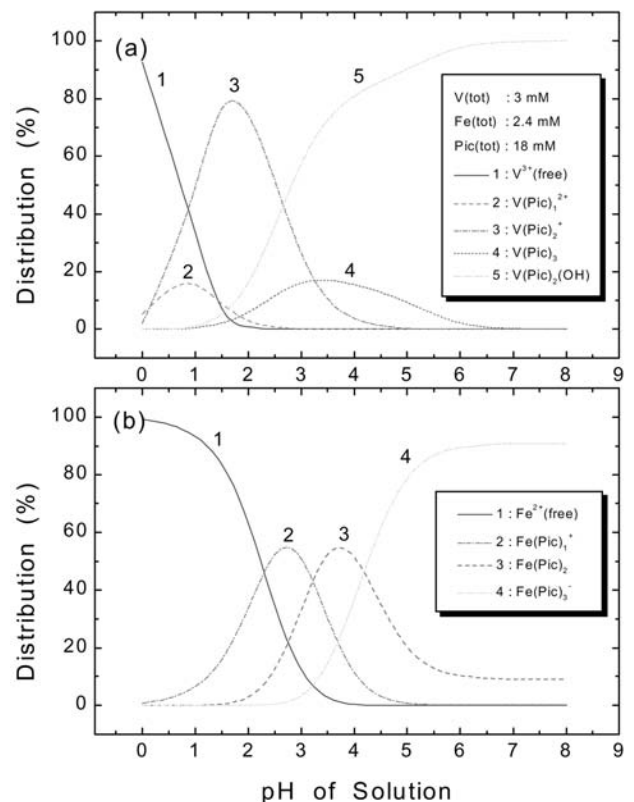


Fig. 2. Distribution diagram of vanadic-picolinate (a) and ferrous-picolinate complexes (b) in the high-picolinate model decontamination solution. $\text{V}^{3+}=3 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{2+}=2.4 \text{ mM}$, Picolinate=18 mM.

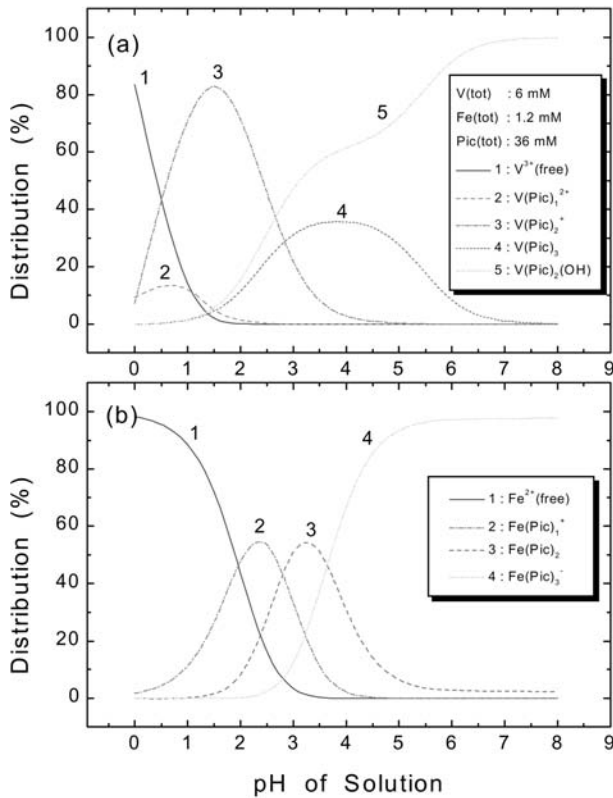


Fig. 3. Distribution diagram of vanadic-picolinate (a) and ferrous-picolinate complexes (b) in the high-picolinate model decontamination solution. $V^{3+}=6$ mM, $Fe^{2+}=1.2$ mM, Picolinate=36 mM.

(II)-피콜리네이트의 평형분배 곡선은 Fig. 3(b)에 나타내었다. 이와 같이 용해된 철의 농도가 낮을 경우에는 평형분배 곡선의 형태가 약간 달라졌으나 제염조작의 환원용해에 의해 용출된 철 농도의 변화에 따른 평형분배 곡선의 두드러진 차이는 없었다.

Fig. 1-3에 나타난 것과 같이 제염 조작의 종료 시점에서 용액의 pH 값은 4-5의 범위에 있는데 이 제염 용액에는 바나듐은 주로 산화 바나듐(III)의 비스 피콜리네이트 $V(OH)(Pic)_2$ 염과, 산화막에서 용출된 철은 주로 철(II) 트리스 피콜리네이트 $Fe(Pic)_3$ 가 각각 70% 안팎으로 들어있음을 볼 수 있다. 제염 폐액의 처리를 위하여 이온교환 조작이 많이 사용되어 왔는데, 제염 종료시 바나듐 및 철 피콜리네이트 착화물은 전하를 띠지 않거나 음 전하를 띠고 있으나 이들 착화물이 들어있는 제염 용액을 양이온교환 수지층을 통과시킬 경우 바나듐 및 철의 대부분이 수지층에 포집되어 수지층을 통과해 나온 용액에는 거의 없음을 이미 실험을 통해 확인하였다[12, 14].

이제까지 전하를 띠지 않거나 음 전하를 띠고 있는 착화물의 양이온교환 반응 현상은 설명하기가 쉽지 않았다. 그러나 본 연구에서 작성한 Fig. 1-3의 평형분배 곡선으로부터 이들 양이온교환 반응 현상을 명확하게 설명할 수 있다. 평형분배 곡선에서 볼 수 있듯이 용액의 pH 값이 작아짐에 따라 용액 내 지배적인 성분의 착화물 형태도 점차 양의 하전을 띠는 착화물로 변화한다. 제염 폐액에 산을 첨가하여 수소이온(H^+)을 점점 증가시키면 금속 착화물을 이루고 있는 피콜리네이트 음이온이 떨어져 나와 피콜린 산($HPic$)을 생성하면서 금속 착화물은 양의 하전수가 점차 증가한다. 이와 같이 하여 용액의 pH 값이 약 1.5인 영역에서 주로 들어있는 금속 착화물은 바나듐의 경우 $V(Pic)_2^+$ 이고 철의 경우 $Fe(Pic)_1^+$ 및 Fe^{2+} 가 반씩

들어있음을 알 수 있다.

수소이온(H^+)을 함유한 양이온교환 수지층으로 제염 폐액을 통과시킬 경우 수지층의 선단에서 용액 내 나트륨 이온이 먼저 포집되면서 양이온 수지층에서 수소이온이 떨어져 나와 용액의 pH 값을 점차 감소시키고 이로 인해 금속 착화물이 +1가 또는 +2가의 양이온 종으로 변하여 수지층에 포집되며 제염 폐액으로부터 제거된다.

3-2. 저농도 피콜리네이트 용액에서 평형분배 곡선

3-2-1. V:Fe:Pic=1:0.8:3 모델 용액

피콜리네이트 대 바나듐의 농도비가 3:1인 저농도 피콜리네이트 모델 용액을 바나듐 및 철 피콜리네이트 착화물의 평형분배 모사를 위해 선정하였다[3]. LOMI 제염에서 저농도의 피콜리네이트 용액을 사용하는 이유는 발생하는 폐기물량을 줄이는 데 목적이 있다. 피콜린 산의 양을 대표적인 고농도 피콜리네이트 LOMI 제염 조건에서 사용하는 양의 약 50%로 줄였으며, 바나듐 농도의 50% 이상에 해당하는 철이 녹는다고 추정하였다.

Fig. 4(a)에는 바나듐 농도가 6 mM일 때 바나듐(III)-피콜리네이트 착화물의 평형분배 곡선을 나타내었고, Fig. 4(b)에는 철 농도가 4.8 mM일 때(바나듐의 80%)에 대하여 철(II)-피콜리네이트의 평형분배 곡선을 실었다.

바나듐 농도가 3 mM일 때 바나듐(III)-피콜리네이트 착화물의 평형분배 곡선과 철 농도가 바나듐의 80%인 2.4 mM일 때 철(II)-피콜리네이트의 평형분배 곡선도 구하였다. 바나듐 및 철의 농도를 10 mM 및 8 mM로 각각 높인 용액의 평형분배 곡선을 Fig. 5에 나타내었다.

이와 같이 작성한 Fig. 4 및 Fig. 5의 평형분배 곡선을 비교하였

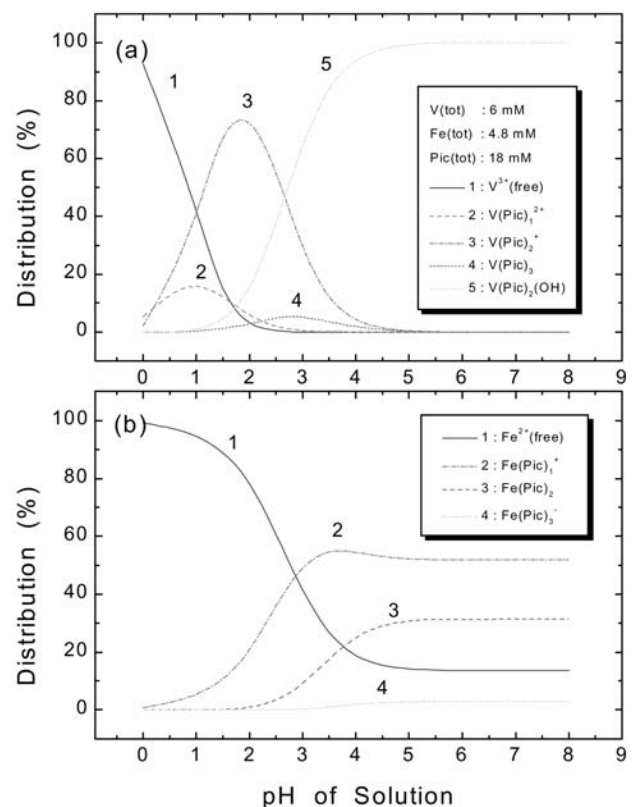


Fig. 4. Distribution diagram of vanadic-picolinate (a) and ferrous-picolinate complexes (b) in the low-picolinate model decontamination solution. $V^{3+}=6$ mM, $Fe^{2+}=4.8$ mM, Picolinate=18 mM.

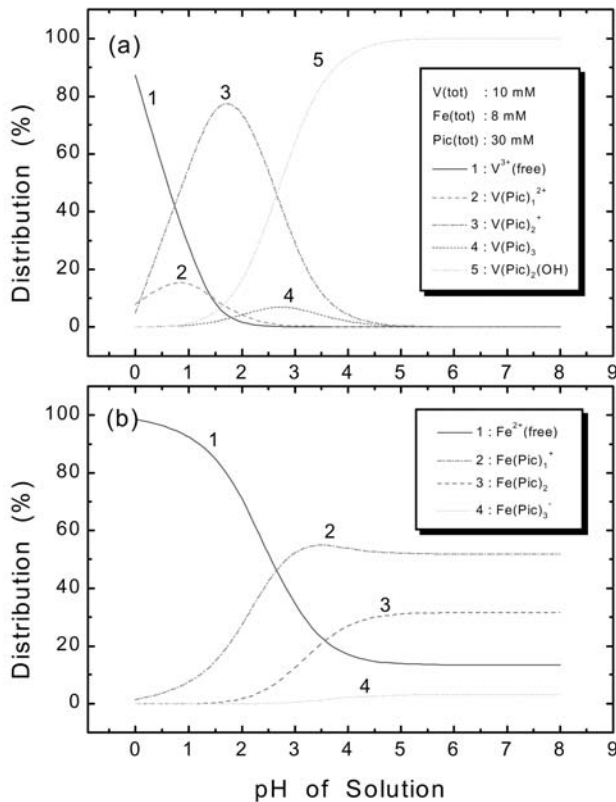


Fig. 5. Distribution diagram of vanadic-picolinate (a) and ferrous-picolinate complexes (b) in the low-picolinate model decontamination solution. $V^{3+}=10 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{2+}=8 \text{ mM}$, Picolinate=30 mM.

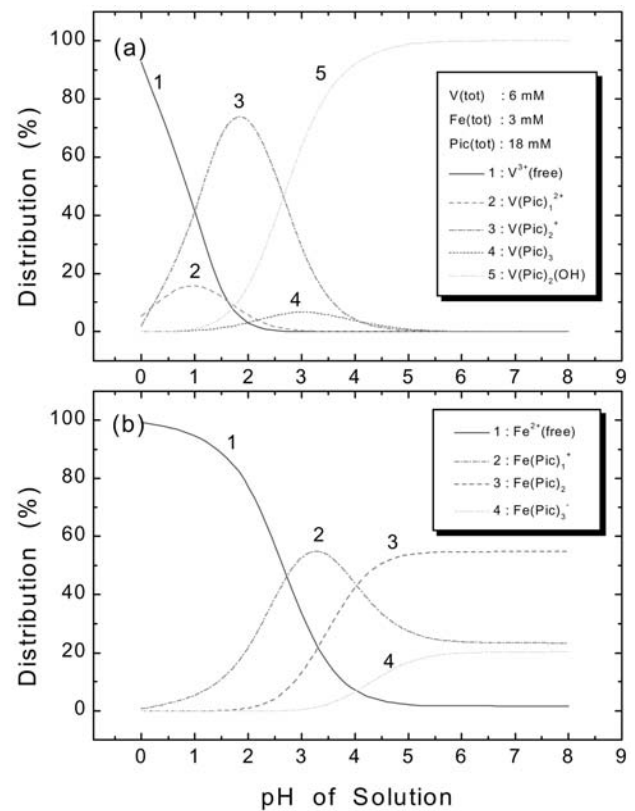


Fig. 6. Distribution diagram of vanadic-picolinate (a) and ferrous-picolinate complexes (b) in the low-picolinate model decontamination solution. $V^{3+}=6 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{2+}=3 \text{ mM}$, Picolinate=18 mM.

을 때 저농도 피콜리네이트 조성의 모델 용액의 평형분배 곡선은 금속의 농도 변화에 상관없이 그 형태는 그리 크게 변화하지 않았다. 그러나 피콜리네이트의 양을 바나듐 농도의 6배(고농도)에서 3배(저농도)로 줄였을 때에는 평형분배 곡선의 형태가 많이 변화하였다. 바나듐(III)-피콜리네이트 착화물의 경우 바나듐 트리피콜리네이트, $V(\text{Pic})_3$ 에 해당하는 피크가 크게 줄어들었다. 철(II)-피콜리네이트 착화물의 평형분배 곡선도 형태가 크게 변화하였다. 저농도 피콜리네이트 조건의 모델 용액에서 철(II) 착화물 이온종의 분배 상태는 pH 4 이상의 영역에서는 거의 일정한 비율을 유지하고 있다. 철의 평형분배 곡선이 크게 변한 이유는 용액의 pH 값이 증가하더라도 철(II) 이온과 착화물을 이룰 수 있는 피콜리네이트의 양이 상대적으로 부족하기 때문으로 생각된다.

3-2-2. V:Fe:Pic=1:x:3 모델 용액

용해된 철의 농도가 바나듐 농도의 50% 이하인 모델 용액에서 Fig. 6(a)는 바나듐 농도가 6 mM일 때 구한 바나듐(III)-피콜리네이트 착화물의 평형분배 곡선이고, Fig. 6(b)는 철 농도가 바나듐의 50%인 3 mM일 때 구한 철(II)-피콜리네이트 착화물의 평형분배이다. 또한, Fig. 7에는 바나듐 농도는 6 mM이나, 철 농도가 1.2 mM로 철 농도가 바나듐 농도의 20%로 매우 낮은 용액에서 구한 바나듐(III)-피콜리네이트 및 철(II)-피콜리네이트 착화물의 평형분배 곡선을 실었다.

철(II)-피콜리네이트 착화물의 평형분배 곡선은 Fig. 4(b), Fig. 6(b) 및 Fig. 7(b)에서 그 형태가 서로 다르다. 그러나 바나듐 이온종의 평형분배 곡선은 유사한 형태를 보여주고 있다. 저농도 피콜리네이트 LOMI 조건의 모델 용액에서 철(II)-피콜리네이트 착화물의 평형

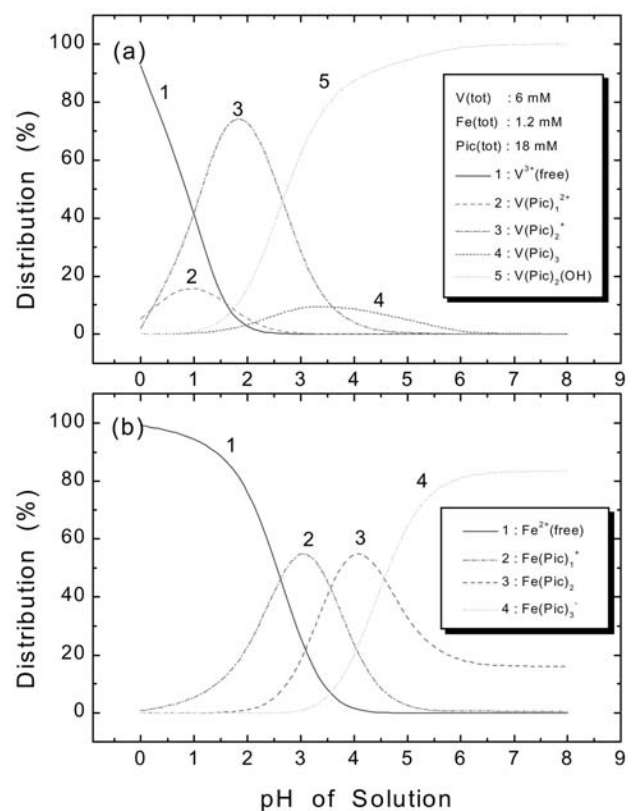


Fig. 7. Distribution diagram of vanadic-picolinate (a) and ferrous-picolinate complexes (b) in the low-picolinate model decontamination solution. $V^{3+}=6 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{2+}=1.2 \text{ mM}$, Picolinate=18 mM.

분배는 철의 농도에 크게 의존한다. Fig. 6(b)와 같이 철 농도가 바나듐의 50%인 경우의 분배곡선은 바나듐의 80%인 Fig. 4(b)와 비교해 보았을 때 용액의 pH 값이 증가함에 따라 철(II) 이온에 대한 피콜리네이트의 양이 상대적으로 증가하여 안정한 철(II)-피콜리네이트 착화물을 형성함을 알 수 있다. 철 농도를 바나듐의 20%로 더욱 낮추면 철에 대한 피콜리네이트의 상대적인 양이 더욱 증가하여 Fig. 7(b)에서 보듯이 $\text{Fe}(\text{Pic})_3$ 와 같은 착화물의 양이 주로 생성된다. 이와 같이 철(II)-피콜리네이트 평형분배 곡선이 변화되는 현상은 용액에 들어있는 철에 비해 피콜리네이트 착화제의 상대적인 양의 부족에 기인하는 것으로 결론적으로 말해 Table 2에 나타낸 바나듐(III) 및 철(II) 이온종이 피콜리네이트 착화물을 형성하는 안정도 상수(stability constant)의 차이에서 비롯된다.

4. 결 론

피콜리네이트 착화제가 들어있는 제염 폐액에서 바나듐 및 철 이온종의 평형분배 거동을 pH 값과 조성이 다른 여러 조건에서 조사하였다.

고농도 피콜리네이트 LOMI 조건에서 피콜리네이트 대 바나듐의 물비를 일정한 값으로 유지할 경우 금속 이온의 농도 변화에도 불구하고 평형분배 곡선의 형태는 크게 달라지지 않았다. 저농도 피콜리네이트 LOMI 조건의 모델 용액에서도 금속 이온 농도 변화의 영향은 유사하였다. 그러나 저농도 피콜리네이트 조건의 용액에서는 철(II)-피콜리네이트의 평형분배 곡선의 형태가 크게 변화하였는데, 이와 같은 현상은 용액에 들어있는 철에 대한 피콜리네이트의 상대적인 양이 부족하기 때문에 일어나며 바나듐(III) 및 철(II) 이온종이 피콜리네이트 착화물을 형성하는 안정도 상수(stability constant)의 차이에서 비롯된다. 본 연구에서 구한 평형분배 곡선은 이온교환 조작과 같은 LOMI 제염 폐액의 처리 과정에서 용액의 조건 변화에 따른 반응 현상을 예측하거나 이해하는데 매우 유용하게 활용될 수 있다.

참고문헌

1. Davis, M. S., "The Impact of LWR Decontamination on Solidification, Waste Disposal and Associated Occupational Exposure," *NUREG/CR-3444*, 2(1985).
2. Boles, J. S., Ritchie, K. and Crerar, D. A., "Reducing the Potential for Migration of Radioactive Waste: Aqueous Thermal Degradation of the Chelating Agent Disodium EDTA," *Nucl. Chem. Waste Manag.*, **7**, 89-93(1987).
3. Kotrly, S. and Sucha, L., *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York(1985).
4. Macasek, F. and Navratil, J. D., *Separation Chemistry*, Ellis Horwood, New York(1992).
5. Bradbury, D., Segal, M. G., Sellers, R. M., Swan, T. and Wood, C. J., "Development of LOMI Chemical Decontamination Technology," *EPRI NP-3177*(1983).
6. Perrin, D. D. and Sayce, I. G., "Computer Calculation of Equilibrium Concentrations in Mixtures of Metal Ions and Complexing Species," *Talanta*, **14**, 833-842(1967).
7. Dyrssen, D., Jagner, D. and Wengelin, F., *Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures: with Specific Reference to Analytical Chemistry*, p. 66, Almqvist and Wiksell, Stockholm; Wiley, New York(1968).
8. Shim, J. B., Oh, W. Z., Lee, B. J., Park, H. S. and Kim, J. D., "Electrodialysis of Vanadium(III) and Iron(II) Ions from a Simulated Decontamination Solution," *Sep. Sci. and Tech.*, **34**, 1963(1999).
9. Powell, J. E. and Ingemanson, J. W., *Inorganic Chemistry*, **7**, 2459(1968).
10. Lannon, A. M., Lappin, A. G. and Segal, M. G., "Redox Reactions of Some Iron(II), Iron(III), and Cobalt(III) Picolinate Complexes," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 619-624(1986).
11. Sillen, L. G. and Martell, A. E., *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publication No. 17, The Chemical Society, Burlington House, London(1964).
12. Shim, J. B., "Study on the Regeneration of the Decontamination Liquid Waste Containing V-Fe-Picolinate Complexes by the Resin-Filled Electrodialysis," Ph.D. Dissertation, KAIST, Daejeon(1999).
13. Ingri, N., Kakolowicz, W., Sillen, L. G. and Warnqvist, B., *Talanta*, **14**, 1261(1967).
14. Shim, J. B., Park, S. Y., Moon, J. K., Oh, W. Z. and Kim, J. D., "Study on the Regeneration of Decontamination Waste Solution Containing V(III)-Fe(II)-Picolinate Complexes in the Cation Exchange Resin Bed (I); Characteristics of Cation Exchange Reaction," *Proceedings of the Korean Nuclear Society Spring Meeting*, Pohang, Korea, **2**, 807(1994).