

화학제염 시 발생하는 2차 폐액 처리 연구

권미경, 최왕규, 이근우

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

mkkwon@kaeri.re.kr

1. 서 론

원자력 에너지의 사용량이 점진적으로 증가함에 따라 원자력 발전소 및 원자력 연구 시설 등의 유지 보수 및 교체 물량이 증가되고 있다. 국외에서는 1970년대부터 다양한 제염 및 해체 기술을 이용하여 원자력 시설의 교체 및 해체 작업을 시작하였으며 국내에서도 1998년 고리 원자력 발전소에서 2기의 증기발생기의 교체를 시작으로, 점차로 많은 원자력 시설들이 교체 및 해체될 것으로 예상된다. 이러한 시설들의 교체 및 해체 작업에서 비롯되는 방사성 금속폐기물의 제염은 건식 및 습식 제염의 방법으로 처리할 수 있다. 실제 국외에서 사용되었던 스웨덴에서는 건식 연마제염을, 벨기에에서는 황산 세제를 이용한 MEDOC 공정을, 미국에서는 불화붕산을 이용한 DFD 공정 등 다양한 건식 및 습식 제염을 적용하여 원자력 발전소의 증기발생기 및 원자력 이용 시설을 처리하였다. 그 밖의 Oxalic acid를 이용하여 제염하는 CITROX 및 NITROX 공정 등도 있는데, 이처럼 습식 제염 공정에는 산(acid) 용액이 적용된다. 건식 및 습식 제염 공정을 노후화된 원자력 이용 시설에 적용하면 제염 후 2차 폐기물이 발생된다. 건식 제염 공정을 적용하였을 경우보다 습식 제염 공정을 적용하였을 때 폐액 발생량이 더 많은데, 제염 용액으로 사용되었던 액체상의 2차 폐기물이 대부분이다. 이러한 2차 폐액은 공정에 따라 재사용 될 수 있는데, 미국의 EPRI는 DFD 공정에 Ion exchange 기술을 결합하여 제염 용액인 불화붕산(HBF_4)은 재생시키고, 금속은 침전시켜 처리하였으며 벨기에에서 사용되었던 MEDOC 공정 또한 오존을 이용하여 황산세륨(CeSO_4)를 재생시켜 재사용하여 2차 폐액의 발생량을 줄였다. 본 연구에서는 산과 중성염의 혼합 제염 용액(HF/NaNO_3 및 NaF/HNO_3)을 제염 공정에 적용한 후 발생하는 2차 폐액을 증화·침전 기술을 적용하여 제염 용액에 용해되어 있는 금속 이온을 NaOH 를 이용하여 침전시켜 회수하고, 제염 용액을 재생시켜 2차 폐액의 발생량을 감소시키는 공정 설비를 개발하기 위한 기초 실험을 진행하였다.

2. 본 론

본 실험에 사용된 제염 폐기물은 선형 연구 분석 결과(ICP를 이용한 금속이온의 용해량)를 통한 폐기물 성분 및 용해된 금속이온의 양을 근거로 모의로 제작하였다. 제염 용액을 구성한 산 용액은 불산(HF , assay: 48~51%) 및 질산(HNO_3 , assay: 61%)이며 중성염은 불화나트륨(NaF , assay: 99.9%) 및 질산나트륨(NaNO_3 , assay: 99.9%)을 사용하였다. 제염 용액의 농도는 불소 이온을 포함한 불산 및 불화나트륨과 질산 이온을 포함한 질산 및 질산나트륨 모두 0.25M과 0.5M로 제조하였다. 모의 폐액 제조를 위해 ICP 분석 결과를 토대로 금속이 제염 되었을 때 제염 용액 내에 용해되어 있는 철(Fe), 니켈(Ni), 크롬(Cr) 이온을 정량화하여 제조하였다. 제조를 위해 사용된 시약은 산화철(Fe_3O_4 , assay : 98%), 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, assay : 99%), 질산크롬($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)이다. 제염 공정의 반응 조건과 동일하게 하기 위해 모의 폐액의 온도를 90°C 로 설정하여 실험을 진행하였으며, pH를 단계적으로 향상시켜 금속이온을 수산화물 형태로 침전시키기 위한 시약으로는 수산화나트륨(NaOH)을 수용액 상태로 제조하여 사용하였다. 실험을 진행하기에 앞서 MineQL+ 프로그램을 이용하여 금속이온과 수산화나트륨의 반응 Mechanism을 알아보았으며 그 결과를 Fig 1에 나타내었다. 철(Fe)이온과 크롬(Cr) 이온은 수산화기(OH^-)와 결합하여 침전 형태를 나타내지만, 니켈 이온은 침전하지 않는 것으로 나타났으며, 철과 크롬 이온의 침전 pH는 4부터 시작하는 것으로 나타났다.

금속 이온 별 침전 pH를 확인하고, 제염 용액 내 모든 이온이 존재할 때 침전 pH를 확인하는 순서로 실험을 진행하였다. 불산과 질산나트륨 각 0.5M으로 제조한 제염 용액을 200 mL 분취하여 철, 크롬, 니켈 이온을 각각 용해시킨 후 1M의 NaOH 용액을 10 mL씩 첨가하여 금속 이온의 침전 pH를 확인하였다. 철 이온은 수산화나트륨 용액 90 mL 주입 후부터 용액 색이 점점 녹색으로

변하기 시작하여 100~110 mL 사이 pH가 6.6에서 10.6으로 급증하였으며, 크롬 이온도 철 이온과 마찬가지로, 수산화나트륨 용액 90 mL 주입 후부터 용액의 색이 무색에서 푸른빛으로 변하기 시작하였지만 pH에는 큰 변화는 없었다. 니켈 이온은 수산화나트륨 용액을 주입하여도 침전물이 생성되지 않았으며, pH에도 큰 변화는 없었다.

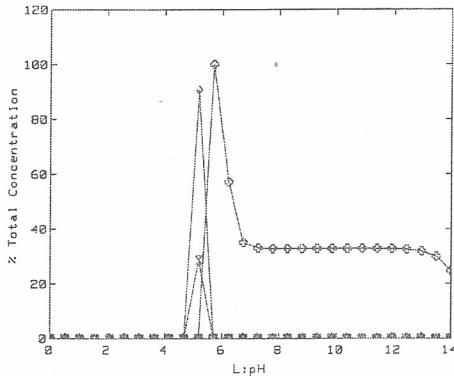


Fig. 1. 금속 이온별 침전물 형성 pH(mineql⁻¹)

불산/질산나트륨 각 0.5M으로 제조한 제염 용액 200 mL에 금속 이온 3가지를 모두 넣고 침전 pH도 확인하였다. 철, 니켈, 크롬 이온이 혼재해 있는 제염 용액에 수산화나트륨 용액을 10 mL씩 첨가하여 침전 pH를 확인한 결과 철 이온의 반응 mechanism과 거의 비슷한 양상을 나타내었다. 90 mL부터 용액의 색이 점점 녹색으로 변하고 수산화나트륨 용액을 100 mL 첨가하였을 때는 pH 6.4였지만, 10 mL를 더 첨가하였을 때는 pH가 10.5까지 상승되었음을 알 수 있었고, 침전물의 양이 증가하였음을 육안으로 확인할 수 있었다.

이는 질산/불화나트륨으로 제조한 제염 용액에서도 유사한 결과로 나타났으며, 110 mL의 수산화나트륨 용액을 첨가하였을 때는 pH가 5.9로 나타났지만, 120 mL의 수산화나트륨 용액을 제염 용액에 첨가하였을 때는 pH가 8.6으로 나타나 불산/질산나트륨의 최종 침전 pH보다 낮게 나타났음을 알 수 있었다.

제염 용액의 농도를 1/2로 감소시켜 금속 이온의 pH를 확인하는 실험을 진행하였다. 불산/질산나트륨 용액과 질산/불화나트륨 용액으로 제조한 제염 용액에 수산화나트륨 용액을 첨가하여 금속

이온의 침전물 생성 및 침전 pH를 확인한 결과, 수산화나트륨 50 mL를 첨가하였을 때 두 가지 제염 용액에서 모두 침전물이 생성되었고, 침전 pH는 불산/질산나트륨 용액은 pH 7.9, 질산/불화나트륨 용액은 pH 5.7로 나타났다. 하지만, 제염 용액의 농도가 낮아져 금속 이온의 침전 효율이 현저하게 감소되는 것을 확인하였다.

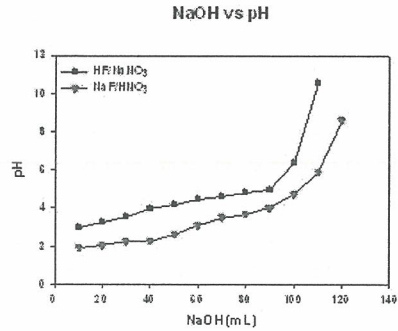


Fig. 2. 0.5M 제염용액 내 금속 이온의 침전 pH

3. 결론

제염 후 발생하는 2차 폐기물의 발생량을 감소시키기 위해 중화·침전 기술을 접목시킨 폐기물 처리 공정을 개발하기 위해 본 연구를 진행한 결과, 제염 용액의 농도 0.5M일 때 약 100~110 mL의 수산화나트륨 용액을 첨가하였을 때 금속 이온의 침전 효율이 좋은 것으로 나타났다.

이를 바탕으로, 제염 용액 내 금속 이온은 중화·침전 기술로 제거하고, 사용된 제염 용액을 재생시켜 재사용한다면 화학 제염 후 발생하는 2차 폐액을 감소시키는 효과를 얻을 수 있을 것이다.

4. 감사의 글

본 연구는 지식경제부의 공업기반 기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

5. 참고 문헌

- [1] B.S.COVINO, Jr., J.V. SCALERA, T.J. DRISCOLL, and J.P. CARTER, Dissolution behavior of 304 stainless steel in HNO₃/HF Mixture, Metallurgical Transaction A, Vol.17A, 137-149,1986.