

Decontamination of simulated radioactive metal waste by modified electrolytic process with neutral salt electrolytes

Ji-Hoon Lee, Wan-Yi Yuk, Ho-Yeon Yang and Jong-Hyun Ha

Korea Hydro & Nuclear Power Co., Ltd.

개선된 중성염 전해공정을 이용한 모의 방사성금속폐기물의 제염

이지훈 · 육완이 · 양호연 · 하종현

한국수력원자력(주) 원자력환경기술원

(2002년 1월 3일 접수, 2002년 6월 26일 채택)

Abstract - Conventional and modified electrolytic decontamination experiment were performed in the 1.7 M solution of sodium sulfate and sodium nitrate for decontamination of carbon steel as the simulated metal wastes which have been produced in large amounts from nuclear power plants. Anode and cathode were used as inconel and titanium respectively. The reaction time and temperature were 1 hr and 25°C. The analyses were performed of the characteristics such as weight loss and thickness change of metal waste, suspended solid in electrolyte and SEM observation. In modified electrolyte decontamination system with increased current density ranged from 0.1 to 0.6 A/cm², the metal waste showed thickness changes of 0.48 ± 0.005 to $67.7 \pm 0.02 \mu\text{m}$ in 1.7 M sodium sulfate and those of 0.06 ± 0.005 to $17.7 \pm 0.05 \mu\text{m}$ in sodium nitrate. Metal waste in modified electrolyte decontamination system showed the thickness change of $9.8 \pm 0.01 \mu\text{m}$ while it reacted up to $3.7 \pm 0.03 \mu\text{m}$ in conventional system with 0.3 A/cm² of current density and 1.7 M sodium sulfate. Decontamination efficiencies of modified electrolytic process are much higher than that of conventional electrolytic process when both are applied to metal waste.

Key words : electrolytic decontamination, radioactive metal waste, neutral salt electrolyte, current density

요약 - 원자력발전소에서 주로 발생하는 금속폐기물인 탄소강을 중성염전해질인 1.7M의 황산나트륨(Na₂SO₄)과 질산나트륨(NaNO₃)을 이용하여 기존전해제염과 개선된 전해제염공정의 비교실험을 수행하였다. 양극은 인코넬, 음극은 티타늄으로 하여 상온에서 1시간동안 반응시켜 금속폐기물 소재의 weight loss, 두께변화, 전해질 내 침전물농도, SEM을 이용하여 제염전후의 금속폐기물 표면의 형상을 분석하였다. 실험결과 개선된 전해제염 적용시 전해질 종류별 전류밀도 변화에 따른 실험에서는 전류밀도가 0.1~0.6A/cm²으로 증가함에 따라 1.7M의 황산나트륨 적용시 금속폐기물 소재의 두께변화는 0.48 ± 0.005 ~ $67.7 \pm 0.02 \mu\text{m}$, 1.7M의 질산나트륨 적용시에는 0.06 ± 0.005 ~ $17.7 \pm 0.05 \mu\text{m}$ 로 나타나 같은 전류밀도에서 황산나트륨 적용시 금속폐기물 소재의 표면 제염효율이 더욱 높은 양상을 보였다. 또한 전류밀도 0.3 A/cm² 및 1.7M의 황산나트륨의 조건에서 개선된 전해제염 적용 시 $9.8 \pm 0.01 \mu\text{m}$ 의 금속폐기물 두께변화를 보여 기존전해제염 적용시인 $3.7 \pm 0.03 \mu\text{m}$ 의 금속폐기물 두께변화보다 2배 이상의 표면 제염효과를 보였다.

중심어 : 전해제염, 방사성 금속폐기물, 중성염 전해질, 전류밀도

서 론

국내에는 16기의 원전이 가동중이며, 이들 중 일부 원전은 장기간 가동에 따라 노후화 됨으로써 원전운전과 관련된 기기나 부품의 교체 빈도가 증가하여 다량의 방사성금속폐기물이 발생되고 있다. 이러한 방사성금속폐기물 중 상당량이 주로 금속표면이 방사성 물질로 오염된 것들로서 적절하게 제염 처리할 경우 방사능 준위를 무시할 수 있을 정도로 낮추는 것이 가능한 것으로 알려져 있다. 방사성 물질에 의해 표면이 오염된 금속폐기물의 효과적인 제염공정으로 물리적 제염, 화학적 제염 및 전해제염기술이 있는데, 이중 전해제염기술은 전기적인 특성과 화학적인 특성을 복합적으로 이용하여 제염하는 것으로 부식산화물 내에 고착된 오염물의 제거효과가 뛰어나고 일반 화학제염에 비해 제염적용시간이 짧으며, 제염능력이 우수하여 국내외로 많은 적용이 되어 왔다.[1]

일반적인 전해제염방식은 금속을 Anode로 사용하여 Anodic Dissolution시키는 것이다. 이러한 직접 전해제염 방식은 제염효율은 좋으나 폐기물을 직접 전극으로 사용하기 때문에 복잡형상의 금속폐기물이나 전체면이 방사능으로 오염된 폐기물에 대해서는 적용하기가 어렵다. 이에 반해 개선 전해제염공정은 양극을 금속폐기물이 아닌 전극을 사용하기 때문에 다양한 형태나 양면이 오염이 된 금속폐기물에 대하여 적용 가능성이 매우 높을 것으로 판단된다. 개선 전해제염의 장점은 다음과 같다.

- 비접촉으로 방사성금속폐기물을 전해하기 때문에 양극의 착탈작용이 불필요하게 되므로 그에 따른 작업시간의 저감 등 작업효율을 향상시킬 것이다.
- 화학제염과 같이 곡관이나 벨브등의 복잡형상의 방사성금속폐기물에 대해서도 적용이 가능하다.
- 여러 형태의 방사성금속폐기물을 동시에 제염하는 경우 장치 적용성이 용이하다.
- 방사성금속폐기물의 전체 표면이 오염되어 있는 경우에도 금속시편의 회전이나 직류전원의 극성의 역전에 의해 모재의 양쪽면 전체의 방사능 제거가 가능하다.[2]

또한 전해제염에서 사용되는 전해액의 종류는 인산, 황산, 질산, 황산나트륨, 질산나트륨 또는

이들 혼합물 등을 다양하게 사용되거나 개선된 장치 적용시의 각 전해질에 대하여 제염효율의 차이, 적정 전해질 농도 및 전류밀도와와의 상관관계를 제시할 필요가 있다.

따라서 효율적이고 원전에서 현장 적용성이 용이한 최적의 전해제염공정을 개발하기 위하여 기존의 전해제염과 기존의 전해제염 공정을 보완하여 양극과 음극을 동시에 사용한 개선된 전해제염의 제염효율을 비교 평가하는 연구를 수행하였으며, 전해제염후 2차 폐액중 방사성핵종이 금속산화물 형태의 침전물로 형성되기 때문에 필터 등을 이용하여 2차 폐액처리를 간단하게 할 수 있고 중화 처리할 필요가 없는 장점을 가지고 있는 중성염 전해질 중 황산나트륨과 질산나트륨을 적용 시 전류밀도에 따른 제염특성에 관하여 연구하였다.

실험장치 및 실험방법

실험장치

본 연구에 사용된 전해제염 실험장치는 Programmable Digital DC Electronic Loader, Hot Plate 겸용 Magnetic Stirrer, 전극지지장치 및 배기장치 등으로 구성되어 있다. 이중 Programmable Digital DC Electronic Loader는 크게 Current Module Part, In/Out Module, A/D Convert 및 각종 기계로 구성되어 있다. 이 장치는 전극면적 30cm^2 , 전류밀도 $0.01\sim 3\text{A}/\text{cm}^2$ 의 범위에서 충분히 사용 가능하게 제작하였다. Hot Plate는 5개의 반응용기를 동시에 사용할 수 있으며 온도 및 회전수를 조절할 수 있게 고안하였다. 전극지지장치는 10개의 전극을 동시에 고정하고, 상/하, 좌/우, 전/후로 이동 가능하게 설계/제작하였다. 배기장치는 실험중 발생하는 유해가스를 원활하게 배출시킬 수 있도록 Blower 및 Duct를 설치하였다. 본 연구에 사용된 개선된 전해제염공정 실험장치는 그림 1, 2와 같다.

실험방법 및 분석항목

금속폐기물 시편은 원자력발전소에서 주로 발생하는 탄소강($70\times 30\times 2\text{mm}$) 평판을 사용하였으며 전해질은 대표적인 중성염전해질인 황산나트륨과 질산나트륨을 상온에서 증류수에 녹여 $1.7\text{mol}/\text{L}$ 로 조제하여 실험을 수행하였다. 기존 전해제염에 사용된 폐기물은 $150\times 30\times 2\text{mm}$ 의 탄소강을 사용하였다. 전류밀도는 Digital DC Electronic Loader에 표시된 전류량(A)을 양극의 전해질 침수

면적(cm^2)으로 나누어 구하였으며, $0.1 \sim 0.6 \text{A}/\text{cm}^2$ 의 범위에서 실험을 수행하였다. 인코넬($150 \times 30 \times 2 \text{mm}$)과 티타늄($150 \times 30 \times 2 \text{mm}$)을 각각 양극과 음극으로 하여 50mm 간격에서 실험하였고 상온에서 1시간동안 반응시켰다.

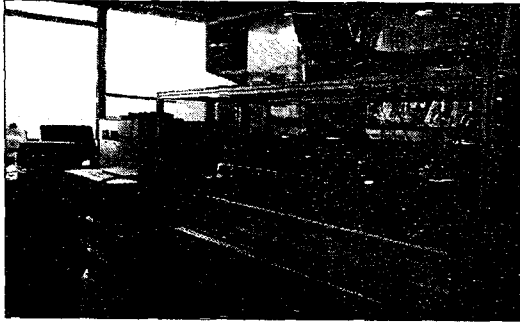
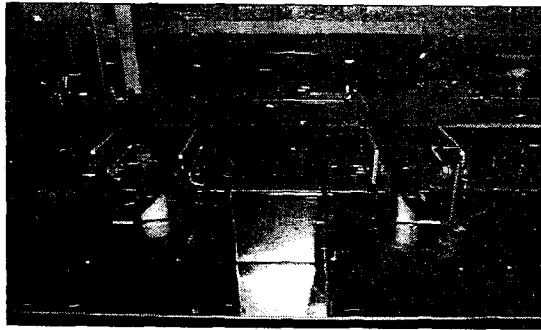


Fig. 1. Experimental setup of modified electrochemical decontamination.



(a) 1.7M sodium sulfate (b) 1.7M sodium nitrate
Fig. 2. Reactors of modified electrochemical decontamination.

분석항목은 금속폐기물 모재의 반응전과 후의 무게차를 이용하여 $\text{weight loss}(\text{mg}/\text{cm}^2)$ 를 측정하였으며 이를 토대로 하여 철의 밀도를 고려해 두께변화를 산정하였다. 또한 전해질 내 침전물량은 공해공정시험법의 부유물질 측정법에 의해 GF/C 여과지를 이용하여 시료한개당 3번씩 측정하여 평균하여 구하였고, 제염전후의 금속폐기물 표면의 형상분석을 위해 SEM(JEOL사)을 사용하였다.

실험결과

전해질 종류별 전류밀도 변화시 제염효과 비교실험

최적의 전해질 종류 및 농도와 적정 전류밀도를 도출하기 위하여 전류밀도를 $0.1 \sim 0.6 \text{A}/\text{cm}^2$ 로 변화시키면서 1.7M의 황산나트륨과 질산나트륨을

전해질로 하여 인코넬과 티타늄을 대극으로 1시간동안 상온에서 개선된 전해제염을 수행하였으며 실험조건은 표 1에 요약하였다.

Table 1. Experimental conditions on the change of current density and neutral electrolytes.

Electrolyte	Na_2SO_4 1.7mol/L, NaNO_3 1.7mol/L
Simulated metal waste	Carbon Steel (SS41)
Dimension of metal waste	$70 \times 30 \times 2 \text{mm}$
Material of electrode	Inconel-600, Titanium
Dimension of electrode	$150 \times 30 \times 2 \text{mm}$
Current density	$0.1 \sim 0.6 \text{A}/\text{cm}^2$
Temperature	room temperature
Distance of each electrode	50mm
Reaction time	1 hr

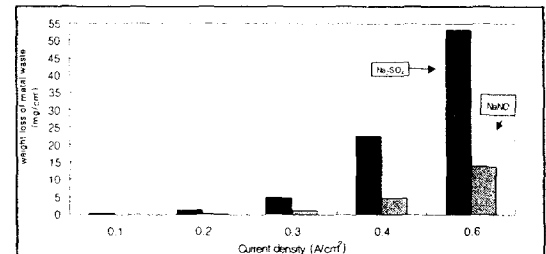


Fig. 3. Weight losses of simulated metal wastes on the change of current density and neutral electrolytes.

전해질이 황산나트륨일 때 전류밀도가 $0.1 \sim 0.6 \text{A}/\text{cm}^2$ 로 증가함에 따라 모재의 weight loss는 그림3에서 볼 수 있듯이 $0.37 \pm 0.004 \sim 53.3 \pm 0.04 \text{mg}/\text{cm}^2$ 로 증가하였다. 또한 전해질이 질산나트륨일 경우에도 역시 weight loss가 $0.04 \pm 0.001 \sim 13.9 \pm 0.02 \text{mg}/\text{cm}^2$ 로 증가하였으나 같은 전류밀도에서 황산나트륨을 전해질로 했을 때 보다 낮은 결과를 보였다. 일반적으로 전극반응에서 물질의 이동량 W 와 전기량 it (여기서 i 는 전류, t 는 시간)의 관계를 나타내는 Faraday 법칙은 다음과 같이 표현된다.[3]

$$W = \frac{M}{nF} i t \quad (1)$$

여기에서 M은 분자량, 또는 원자량이다. 식(1)을 전극의 단위 단면적으로 환산하여 다시 쓰면 전류밀도 I는 다음과 같다.

$$I = \frac{i}{A} = nF \left(\frac{W}{M} \right) \left(\frac{1}{t} \right) \left(\frac{1}{A} \right) = nFv \quad (2)$$

여기서 A는 전극의 유효면적이며 v는 전해반응 속도이다. 즉 단위면적당의 전류밀도(I)는 전극단위면적당의 반응속도 v에 nF를 곱한 것으로, 전류밀도는 전기화학반응속도를 의미한다. 따라서 본 실험의 결과에서와 같이 전류밀도 0.1~0.6A/cm²의 범위에서는 상기 (2)식에서와 같이 전류밀도에 비례하여 전기화학반응이 증가됨을 알 수 있다.

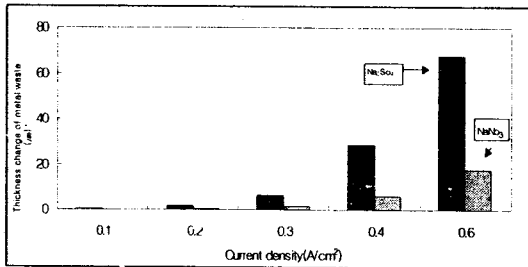


Fig. 4. Thickness changes of simulated metal wastes on the change of current density and neutral electrolytes.

그림 4는 황산나트륨과 질산나트륨을 전해질로 하여 전류밀도 증가에 따른 모재의 두께변화를 본 것이다. 전류밀도가 0.1~0.6A/cm²으로 증가함에 따라 1.7M의 황산나트륨 적용시 모재의 두께 변화는 0.48±0.005~67.7±0.02μm, 1.7M의 질산나트륨 적용시에는 0.06±0.005~17.7±0.05μm로 나타나 같은 전류밀도에서 황산나트륨 적용시 모재의 두께변화가 더 큰 것을 알 수 있다. T. IZUMIDA 등에 의하면[4] 방사화가 되지 않은 대부분의 금속폐기물의 방사성오염물질은 표면에서 10μm이내에 국한되어 분포한다고 보고 있어 본 연구에서의 결과로 유추해 볼 때 1.7M의 황산나트륨 적용 시 0.3A/cm²의 전류밀도에서 10 μm 정도의 금속폐기물 표면에 침을 보여 그 이상의 전류밀도에서는 매우 높은 제염효율을 보일 것으로 판단된다.

황산나트륨과 질산나트륨을 적용시 제염효율의 차이는 전극반응에서 전류 효율의 차이이다. 또한

질산은 황산과 달리 전해제염 포텐셜에서 다양한 산화환원 반응 물질(HNO₂, NO_x 등) 생성에 의한 전류소모가 크기 때문에 본 연구에서도 폐기물이 탄소강일 경우 질산나트륨에 비해 황산나트륨을 전해질로 사용했을 때 제염효과가 우수한 것으로 나타났으며, 동일 조건에서 전류밀도가 증가함에 따라 제염효과가 증가하는 것을 알 수 있었다.

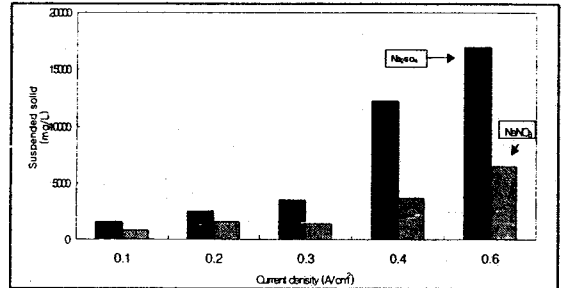


Fig. 5. Concentrations of suspended solids in electrolytes on the change of current density and neutral electrolytes.

상기 실험 조건에서 전류밀도를 0.1~0.6A/cm²으로 증가시켜 황산나트륨과 질산나트륨을 적용시켜 반응후 전해질 내 침전물 농도를 측정된 결과를 그림 5에 나타내었다. 황산나트륨의 적용시 전류밀도 증가에 따라 전해질 내 침전물 농도는 1554±33~16936±572 mg/L, 질산나트륨 적용시에는 761±6~6446±42 mg/L로 황산나트륨 적용시 전해질 내에 침전물이 더 많이 생성되었음을 알 수 있다.

Table 2. Experimental conditions on conventional and modified electrochemical decontamination.

Electrolyte	Na ₂ SO ₄ 1.7mol/L
Simulated metal waste	Carbon Steel (SS41)
Dimension of metal waste	70×30×2mm modified system 150×70×2mm conventional system
Material of electrode	Inconel-600, Titanium
Dimension of electrode	150×30×2mm
Current density	0.3A/cm ²
Temperature	room temperature
Distance of each electrode	50mm
Reaction time	1 hr

기존전해제염과 개선된 전해제염 공정비교실험

기존전해제염과 개선된 전해제염 공정의 제염 효율을 비교하기 위하여 전류밀도는 0.3A/cm²의 조건에서 중성염전해질인 황산나트륨을 1.7M을 이용하여 실험하였다. 기존 전해제염공정은 양극에는 폐기물로서 탄소강, 음극에는 티타늄을, 개선된 전해제염은 양극에는 인코넬, 음극에는 티타늄, 양극의 가운데에 폐기물인 탄소강을 설치하였다. 실험조건은 표 2에 요약하였으며 분석항목별 결과는 다음과 같다.

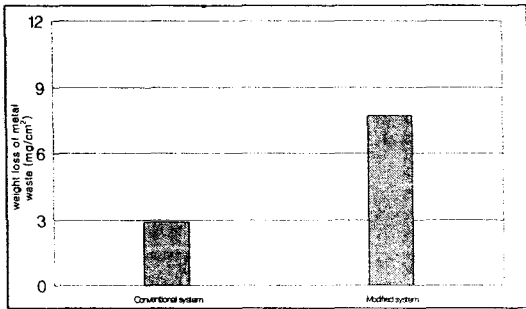


Fig. 6. Weight losses of simulated metal wastes after conventional and modified electrochemical decontamination.

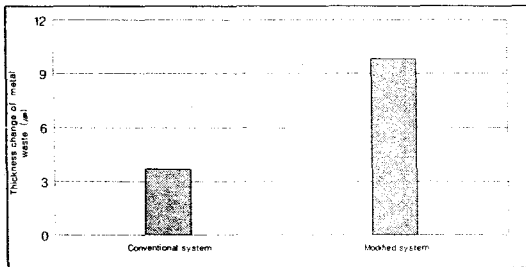
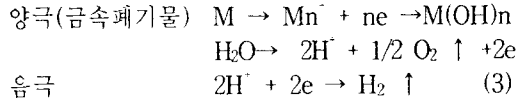


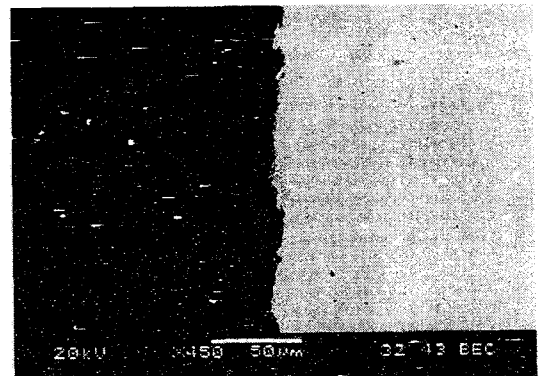
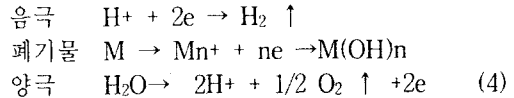
Fig. 7. Thickness changes of simulated metal wastes after conventional and modified electrochemical decontamination.

탄소강에 대한 전해제염반응전과 후의 단위 면적당 weight loss 측정결과를 그림 6에 나타내었다. 기존전해제염공정으로 실험하였을 때 weight loss는 2.9±0.01mg/cm², 개선된 전해제염으로 실험했을때는 7.7±0.02mg/cm²으로 나타나 개선된 전해제염 적용시 모재의 단위 면적당 무게변화가 더 큼을 알 수 있었다. 탄소강에 대한 전해제염 전후의 두께변화를 그림 7에 나타내었다. 기존전해제염공정으로 실험한 결과 두께변화는 3.7±0.03µm, 개선된 전해제염공정일때는 9.8±0.01µm이었으며, 개선된 전해제염 적용시 모재의 두께변화가 2배 이상 커 제염효과가 기존전해제염에 비해 우수한 것으로 나타났다. 기존전해공정은 다음 반

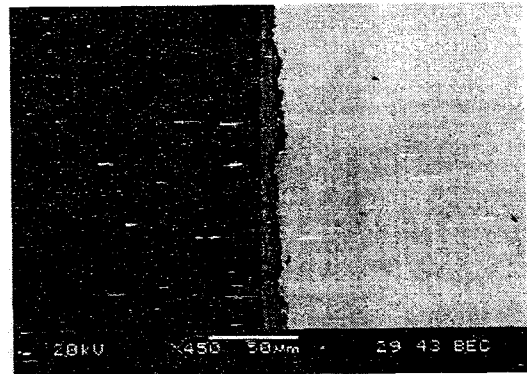
응식과 같이 금속폐기물을 Anode로 사용하여 Anodic Dissolution시키는 것이다.



이에 반해 개선된 전해제염으로 제염시 방사성 금속폐기물 표면 (M)은 다음 식과 같은 반응을 일으키며 용해된다.[5]



(a) Before decontamination



(b) After decontamination

Fig 8. Surface phenomena before and after modified electrolytic decontamination by SEM observation.

본 연구결과에 의하면 전류밀도 0.3A/cm²과 1.7M 중성염 전해질의 조건에서 개선된 전해제염의 경우 양극의 재질로 인코넬을 사용할 경우 직접 탄소강을 양극으로 하여 산화시키는 기존의 전해제염공정보다 유도 전류에 의한 전도에 의해

더욱 더 효율적으로 제염할 수 있는 결과를 보여 주었다. 그림 8은 개선된 전해제염 실험 선후 금속폐기물의 형상을 SEM을 이용하여 450배의 비율로 관찰한 것이다. 실험조건은 전해질로 황산나트륨 1.7M과 전류밀도 0.3A/cm², 기타 조건은 표 2와 같다. 전해제염 전과 비교해 볼 때 전해제염 후 전기화학적 반응에 의해 금속폐기물 모재 표면의 상당한 두께가 일정하게 깎인 것을 볼 수 있다.

결 론

방사성폐기물의 표면오염을 효율적으로 제거하기 위하여 개선된 전해제염 공정의 전류밀도별, 중성염 전해질별 제염효율 특성을 비교·평가하였고, 기존전해제염과 개선된 전해제염공정의 제염효율을 비교하는 실험을 수행하였다.

1.7M의 황산나트륨과 질산나트륨을 전해질로 하고 인코벨과 티타늄을 대극으로 하여 개선된 전해제염실험을 수행한 결과, 황산나트륨과 질산나트륨 모두 0.1A/cm²에서 0.6A/cm²로 전류밀도가 증가함에 따라 비례적으로 제염효율이 증대되었으며, 같은 전류밀도에서도 질산나트륨에 비해 황산나트륨을 전해질로 했을 때 제염효과가 더 크게 나타났다. 기존전해제염과 개선된 전해제염의 비교 실험에서는 개선된 전해제염공정 적용시 제염효율이 기존전해제염에 비해 더욱 효율적임을 알 수 있었다.

본 연구에서는 기존의 전해제염공정을 보완하여 양극과 음극을 동시에 사용한 개선된 전해제염 공정에 중성염 전해질을 적용하여 연구한 결과 황산나트륨을 적용한 개선된 전해제염공정이 공정 상으로 적용성도 뛰어날 뿐만 아니라 제염 효율면에 있어서도 기존의 전해제염공정에 비해 우수하며 제염후 폐액내 방사성핵종의 침전물 형성으로 인하여 2차 폐기물의 처리도 용이할 것으로 기대되어 향후 원전 발생 금속폐기물의 제염에 큰 역할을 할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. 오원진, 문제권, 정종현, 방사성폐기물 재활용 기술현황, KAERI/AR-474/97, 한국원자력연구소, (1997).
2. 이지훈, 양호연, 하종현, 방사성폐기물 감용을 위한 표면오염 제거기술 개발, 원자력환경기술

원, TM.P2001.3, (2001).

3. 김준용, "현대 전기화학과의 공업", 서울대학교 출판부, (1985).
4. T. Izumida, K. Kato, F. Kawamura and H. Yusa, "Electrolytic Decontamination of Surface Contaminated Metal by Alternating Electrolysis Using Square Wave Current in a Neutral Salt Electrolyte", Nuclear Technology, Vol.70, pp249-253, Aug.(1985).
5. 재료기술자료센터, "방사성금속폐기물의 제염 방법", 일본특허조사자료집, Research No. 2064 (C), (1994).