

중성염을 이용한 방사능 오염 금속 물질의 전해제염

Electrochemical Decontamination of Radioactive Metal Waste
Using Neutral Salt Electrolyte

김광득*, 김영주, 안정석¹, 김철¹, 최윤동², 황성태²,
테크엔지니어링, ¹ 아주대학교,
경기도 수원시 팔달구 원천동 산5
² 한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150

요약

중성염 수용액을 전해액으로 사용하여 금속에 오염된 방사능 물질을 제염시킬 수 있는 제염장치를 제작하였다. 제염장치는 전해제염 탱크와 제염 후 금속표면 세척을 위한 세척 탱크로 구성되어 있다. 전해제염 대상물은 원자력연구소 변환시설 내 공정 설비인 SUS-304 파이프와 평판이며, 전해액으로는 질산나트륨과 황산나트륨 수용액을 각각 사용하였다. 전해제염 후 전해액 중의 우라늄이온에 대한 정량 및 정성 분석을 위하여 ICP-MS 및 SEM-EDX를 사용하였다. 1차 전해제염(60℃, 10분) 후 약 99%의 방사능 오염 물질이 제거되었으며, 전해제염 조건에 따라 완전제염 가능성을 보였다. 한편 금속으로부터 제거된 방사능 오염 물질 역시 metal hydroxides의 sludge형태로 침전되어 원심분리를 통하여 제거 할 수 있었다.

Abstract

Electrochemical decontamination devices, which is used for the decontamination of metals contaminated with radioactive materials by a electro-polishing using neutral salt solutions as electrolytes, were prepared. The devices mainly consist of two major parts, electro-polishing tank and washing tank. The objects for decontamination were process equipments, the SUS-304 pipes and plates, that were used at the conversion plant in KAERI. Sodium nitrate, and sodium sulfate were used as electrolytes. ICP-MS and SEM-EDX were used to analyze uranium ions in the electrolyte solutions. After first electro-decontamination

at 60°C for 10 minutes, about 99% radio active materials were removed and the possibility of complete decontamination of radioactive materials was shown. While, radioactive materials removed from the metals can be separated by the precipitation as a form of metal hydroxides sludges and by the centrifugation.

1. 서론

전해연마 공정은 전기도금의 역 조작이며, 전극의 용출작용을 이용하여 전기화학적으로 연마하는 공정으로 적당한 전해액 내에서 제염대상물을 전극으로 하여 전류를 공급하여 금속재료의 표면을 닦아 미끈한 표면을 얻는 공정에 사용되고 있다.

최근에는 전해연마를 이용하여 전기화학적으로 금속재료의 오염물질을 제거하는 공정에도 많이 이용되고 있다. 전해액으로는 주로 인산, 질산, 황산 등의 산(acid)이 사용되고 있으며, 전해연마 후 금속의 표면과 조도는 뛰어난 결과를 나타낸다. 그러나, 방사능 물질에 의해 오염된 배관의 경우 인산, 질산, 황산 등의 산(acid) 계열의 전해액을 사용하였을 때, 전해연마 후 발생하는 2차 폐기물의 문제가 있기 때문에 그 사용에 문제점이 있다.

본 실험에서는 산(acid) 계열의 전해액을 사용하는 전해연마 대신에 알칼리성 금속염을 도입한 전해제염 공정을 이용, 방사성 오염 금속폐기물(SUS-304)의 제염을 시행함으로써 효과적인 제염방법을 도출하고 아울러 이 기술을 실용화하기 위하여 전해제염장치를 개발하여 현장에 직접 적용하고자 하였다.

2. 이론

2.1 전해연마

전해연마(Electropolishing)는 1931년 프랑스의 P. A. Jaquet와 H. Figour가 구리, 니켈 등을 전기화학적으로 용해하여 광휘(光輝)면을 얻는데 성공한때부터 시작되었다. 그 이후로 산업전반에 대한 응용과 메카니즘을 규명하기 위한 연구가 진행되었으며, Jaquet는 전해연마의 효과는 anode에 viscous layer가 형성되어 발생한다고 주장하였다[1].

기본적으로 전해연마는 특정한 전해조에 금속자신을 anode로 만들어 성분을 연마하는 공정이며, 전기도금(electro plating)의 역반응이다. 일반적으로 phosphoric acid, sulfuric acid, 또는 두 용액의 혼합액 또는 perchloric acid, acetic acid등의 수용액을 전해액으로 사용한다. 그러나 만약 neutral salt 수용액에 강한 전류가 공급되면 상대적으로 낮은 전류밀도의 조건에서 전해연마를 시행할 수 있다[2].

또한 전해연마는 전통적인 연마방법에 비해 다른 물질로 표면이 오염되지 않기 때문에 광도를 증진시키고 표면 friction을 감소시킨다. 전류밀도, 전해조의 온도, 전해액의 선택에 따라 매끄럽고, 흠집이 없는 깨끗한 면을 얻을 수 있으며, 전해연마에 의해 부동성

(passive)을 가지는 내식성이 강한 표면을 얻을 수 있다. 일반적으로 전해연마는 모든 금속과 합금에 적용될 수 있지만 homogeneous하고 fine-grained한 조건 하에서 좋은 결과를 얻을 수 있다.

전해연마는 anode와 cathode가 서로 접촉하지 않기 때문에 복잡한 형태나 단단한 물질의 연마에 유리하며, 그 메커니즘은 아직 완벽하게 밝혀지지 않았지만 다음과 같을 것으로 예상된다: 전류가 공급되면, 높은 비중과 점도를 갖고 금속의 용해를 방해하는 절연물인 oxidation film이 표면의 낮은 피크들을 덮게 되어, 높은 피크들은 oxidation film에 덮히지 않게 된다. 그러므로 높은 피크들은 cathode로부터 상대적으로 더 큰 전류를 받게 되고 더욱 빠르게 용해된다. 전해액을 통하여 anode와 cathode에 전류가 통하게 되면, 물의 전기 분해에 의해서 cathode에서는 수소가스가 발생되고, anode에서는 제염 대상물의 용해와 함께 산소가 발생하게 된다. 전해연마 공정 중 대부분의 금속의 경우 그림 1과 같은 전압-전류밀도 특성 곡선을 관찰할 수 있다.

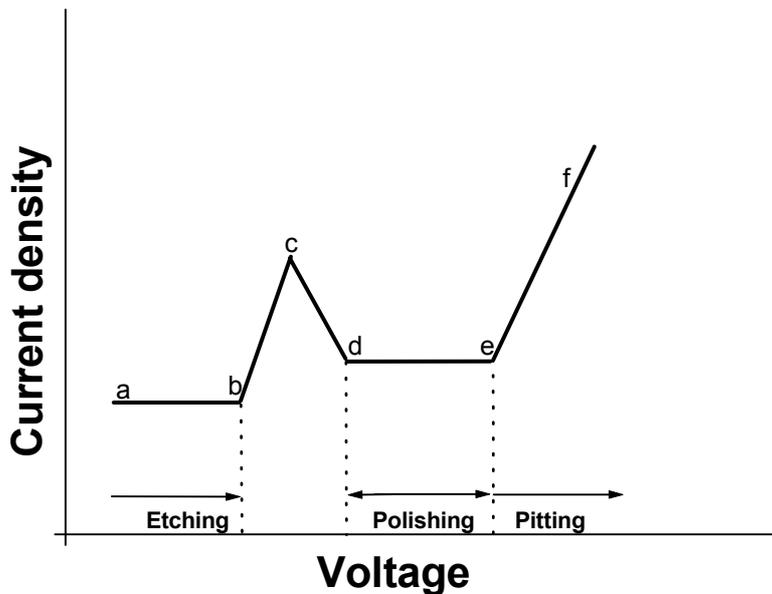


그림 1. 전압-전류밀도 특성 곡선

구간 a-c에서는 금속의 표면이 etching이 시작하면서 강한 산화막이 형성되고, 구간 c-d에서는 앞의 구간에서 생성된 산화막이 제거되고, polishing process가 시작된다. d-e 구간은 plateau region으로 전압의 변화에 대해 일정한 전류밀도를 가지는 구간으로 이 구간은 전해액의 온도에 크게 영향을 받으며[3], e-f의 구간에서는 anode에서 급속하게 산소가스가 방출되어 금속표면에 pitting 현상을 야기한다. 대부분의 전해연마 공정은 d-e 구간에서 시행되게 되며, 깨끗한 표면을 얻을 수 있다.

또한 sodium nitrate, sodium sulfate 등과 같은 중성염 수용액을 전해액으로 사용하면, 공정 중에 발생하는 수산화이온과 anode로부터 용출된 금속양이온들과 결합하여 금속수산화물의 형태로 침전하게 된다. 우라늄이온 역시 전해액의 pH를 조정함으로써 수산화물로 침전시켜 2차로 발생하는 폐기물과 재오염을 감소시켜, 확실한 제염의 효과를 볼 수 있다.

3. 전해제염장치

3.1 전해제염장치 제작

아주대학교 실험실에서 실험을 통하여 실제 전해제염공정에 적용시킬 수 있는 전해제염 장치를 scale up 함으로써 원자력연구소 변환시설의 제염해체를 목적으로 중성염을 이용한 Pilot scale의 전해제염 장치를 제작하였다.

3.2 전해제염장치의 구성

전해제염장치는 counter electrode(구리 99%)와 초음파 진동자를 포함한 전해연마장치와 전해제염 후 발생하는 sludge를 제거하기 위한 원심분리기가 하나의 공정으로 통합되어 구성된다.

3.2.1 전해제염장치

전해연마장치(그림. 2)는 정류기, 전해연마용기, 임시보관통으로 구성된다. 정류기는 전해연마 대상표면을 일정한 두께로 Polishing하기 위한 전기공급 장치이다. (15V DC , 5000A) 전해연마장치는 전해연마용기에 제염대상물을 설치하고 전해액 보관통에 있는 전해액을 전해연마용기로 이송하여 전해연마 작업이 끝난 뒤, 전해액은 다시 전해액 보관통으로 보낸다.

전해연마용기(그림. 3)의 재질은 SUS 304(2T), 형태는 뷰렛 Type, 용기 크기는 147ℓ로 제작하여 전해액이 원활하게 순환될 수 있도록 하였고, 제염 대상물은 전해연마액에 완전히 잠기도록 하였다. 전해연마액 사용조건은 60℃, 상압이며 음극선은 제염대상물의 형태 및 크기에 따라 상부에서 삽입하는 구조로 제작하여 전해연마용기 내부에 설치하고, 양극엔 제염대상물이 설치된다. counter electrode와 working electrode의 거리가 1-2cm가 될 수 있도록 설계하였으며, 전해연마용기 외벽엔 초음파진동자(1200W, 28KHz)를 설치하여 초음파 진동자에서 발생하는 초음파를 이용하여 제염 대상물의 sludge에 의한 재오염을 최소화하며, 전해연마 시 두 전극으로부터 발생하는 산소, 수소가스 제거를 쉽게 한다. 전해액 보관통의 재질은 SUS-304(2T)로, 형태는 뷰렛Type로 용기 크기는 290ℓ로 제작하고 냉각기, 히터, 온도계, 전위차계, pH Meter, 육안계이기로 구성되어진다.

각 부품의 기능은 다음과 같다. 전해연마액 온도가 작업온도(40-60℃)보다 높을 경우 온도를 낮추기 위해 냉각기를 설치하고, 전해연마 시작 시 작업온도가 낮을 경우 온도를 높이기 위해 히터를 설치하였다. 공정온도를 유지하기 위하여 냉각기나 히터를 자동으로

Control할 수 있도록 한다. 육안계이지는 전해액 보관통내의 슬러지 분포를 육안으로 확인할 수 있도록 전해액 보관통 외벽에 설치하여 전해연마 후 생긴 슬러지의 양을 육안계이지로 확인후 1차적으로 침전을 거쳐 슬러지를 분리하고, 분리된 슬러지는 슬러지 처리장치로 보낸다. 전위차계는 전해액의 교체시기를 결정하기 위하여 결정한다

3.2.2 Sludge 제거장치

전해제염 후 발생하는 sludge는 주변 환경에 따른 변화가 있지만 약 $1.5\sim 2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도를 가지며, $29.40\mu\text{m}$ 의 평균입자크기를 가지고 있다. 일반적으로 액상의 고형화 물질을 제거하기 위한 방법으로 필터를 이용한 방법이 가장 많이 이용되고 있고, 서양의 경우 전해제염 후 발생하는 sludge를 ultrafiltration에 의해 분리하고 있지만, 방사능 물질을 포함하고 있기 때문에, 추가적인 오염이 발생할 수 있고, 잦은 필터 교체를 통한 손실 역시 크다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 원심분리기를 이용하여 sludge를 분리하고자 하였다. 공정에 쓰일 sludge 제거장치는 연속식으로 작동하고 $20\sim 60\text{ l}/\text{min}$ 의 처리 능력을 가지고 있으며, 최대 2500rpm의 회전수를 가지고 있다. 또한 pilot scale의 실험을 통하여 2000rpm의 회전수로 sludge가 완전히 분리됨을 확인하였다,

4. 실험조건 및 결과

4.1 실험조건

원자력 연구소의 변환시설내의 SUS-304로 시편을 제작하고, Pilot scale의 전해제염장치를 이용하여 실험을 시행하였다. Anode로는 방사능 오염 금속 시편 SUS-304를 Cathode로는 99% Cu를 이용하였다. Plate에 대해서는 anode와 cathode의 표면적이 같도록 설정하였고, pipe에 대해서는 두 전극간의 거리를 기준으로 하였다.

전해액으로는 sodium nitrate, sodium sulfate 수용액 0.5M을 사용하였다.

Potentiostate를 이용하여 전해제염에 필요한 polishing region을 결정하였으며, 시편의 표면적을 1cm^2 의 크기로 전해액 100ml에 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 current density의 조건으로 10분간 전해제염을 실시하였다. 전해제염 후 침전에 의해 상등액과 sludge로 분리하고, 2차적으로 2000rpm으로 1분간 원심분리기를 이용하여 sludge를 분리하였다.

4.2 실험결과

방사능 오염 금속의 제염에 앞서 sodium nitrate의 SUS-304에 대한 전해연마 성능 실험을 시행하였다. 전해연마 후 전해액은 상등액과 sludge로 분리되었으며, 각 상의 성분을 ICP-MS를 이용하여 분석하였다(표. 1). SUS-304의 주 성분인 Fe, Cr, Ni이 sludge로 침전된 것을 확인 할 수 있었지만 Cr의 경우는 용출과정에서 크롬산이온을 형성하여 상등액 속에 cation의 형태로 존재하였다. Sodium nitrate, sodium sulfate 수용액을 각각 전해액으로 사용하여 위의 조건으로 전해제염을 실시하였다. 전해제염 결과, 대상 시편의

전해제염 전 총 방사능 양이 81.47Bq/cm²에서, 전해제염 후 방사능 양은 0.2~0.43Bq/cm²으로 제거되었다. SEM-EDX(Scanning Election Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 통하여 전해제염 후 SUS-304의 표면을 관찰한 결과(표. 2) 제염 전 검출되었던 방사능은 제염 후 검출되지 않았으며, α, β counting과 SEM-EDX를 통한 시편의 분석 결과, 방사능에 의해 오염되어 있던 금속을 전해제염을 통하여 그 오염원을 제거 할 수 있었다.

또한 전해 연마 후 전해액은 1차적으로 침전에 의해 상등액과 sludge로 확실하게 분리되었으며, 분리된 상등액과 sludge를 원심분리기를 이용하여 2차적으로 분리 할 수 있었다. 상등액과 sludge의 성분을 ICP-MS를 이용하여 분석한 결과(표. 3)를 살펴 보면 uranium의 함량이 각각 8.2×10^{-10} ppm, 0.75ppm으로 uranium이 전해제염 후 상등액에 uranium cation으로 존재하지 않고, uranium hydroxide의 형태로 침전되었음을 확인하였다.

위의 실험 조건으로 전해제염을 실시한 후, 동일한 양의 sludge와 상등액의 정량분석을 통해 sodium nitrate, sodium sulfate 수용액을 전해액으로 사용하였을 때의 제염 성능효과를 알아 본 결과 같은 조건에서의 sodium nitrate 수용액을 전해액으로 사용한 경우 더 뛰어난 제염결과를 나타내었다.

5. 결론

방사능 오염 금속 물질의 sodium nitrate 수용액을 이용한 1차 전해제염 결과 완전제염의 가능성을 보였으며, 화학제염이나 산계열의 전해액을 사용한 제염법과는 달리 추가로 발생하는 제염폐액의 처리 부담을 피할 수 있었다.

방사능 오염 금속 물질 중 많은 비중을 차지하는 plate와 pipe의 제염 분야에 적용이 가능 할 것으로 예상된다. 현재 완전제염을 위한 실험이 진행 중이며, 실제 공정에 사용될 전해제염 장치 역시 개발 중이다.

참고 문헌

- [1] H. Figous and P. A. Jacquet. French Patent NO: 707526(1930)
- [2] T. Hryniewicz, proceeding of first East-West Symposium on Materials and Processes UK, pp. 245-252 1990
- [3] J. P. Caire *et al.*, Proceeding of the 80th AESF Annual Technical Conference, 1993

표. 1 비오염 금속(SUS-304) 전해제염 후 전해용액 중의 금속 성분(ICP-MS)

측정원소	upper water(ppm)	metal hydroxide(ppm)
Si	8.03×10^{-3}	1.5×10^{-2}
Cr	4.5	1.7
Mn	1.6×10^{-10}	0.97
Fe(56/57)	0.14/<0	17/16
Ni	1.4×10^{-3}	6.1
Mo	3.6×10^{-2}	7.3×10^{-2}

표.2 SEM-EDX를 이용한 방사능 오염 금속(SUS-304) 시편의 표면 금속 성분 분석 data

element	제염 전		제염 후 (sodium nitrate)		제염 후 (sodium sulfate)	
	weight %	atomic %	weight %	atomic %	weight %	atomic %
Al	0.7	1.5	0.4	0.8	0.1	0.3
Cr	17.6	19.0	18.1	19.3	18.2	19.4
Fe	69.5	69.3	70.4	69.6	71	70.3
Ni	10.4	9.9	11.0	10.3	10.7	10.0
U	1.6	0.4	0	0	0	0

표. 3 오염 금속(SUS-304) 전해제염 후 전해용액 중의 금속 성분(ICP-MS)

sample name	U 함량(ppb)
Upper water (sodium nitrate)	0.8
Upper water (sodium sulfate)	0.7
Sludge I (sodium nitrate)	746.1
Sludge II (sodium sulfate)	457.7

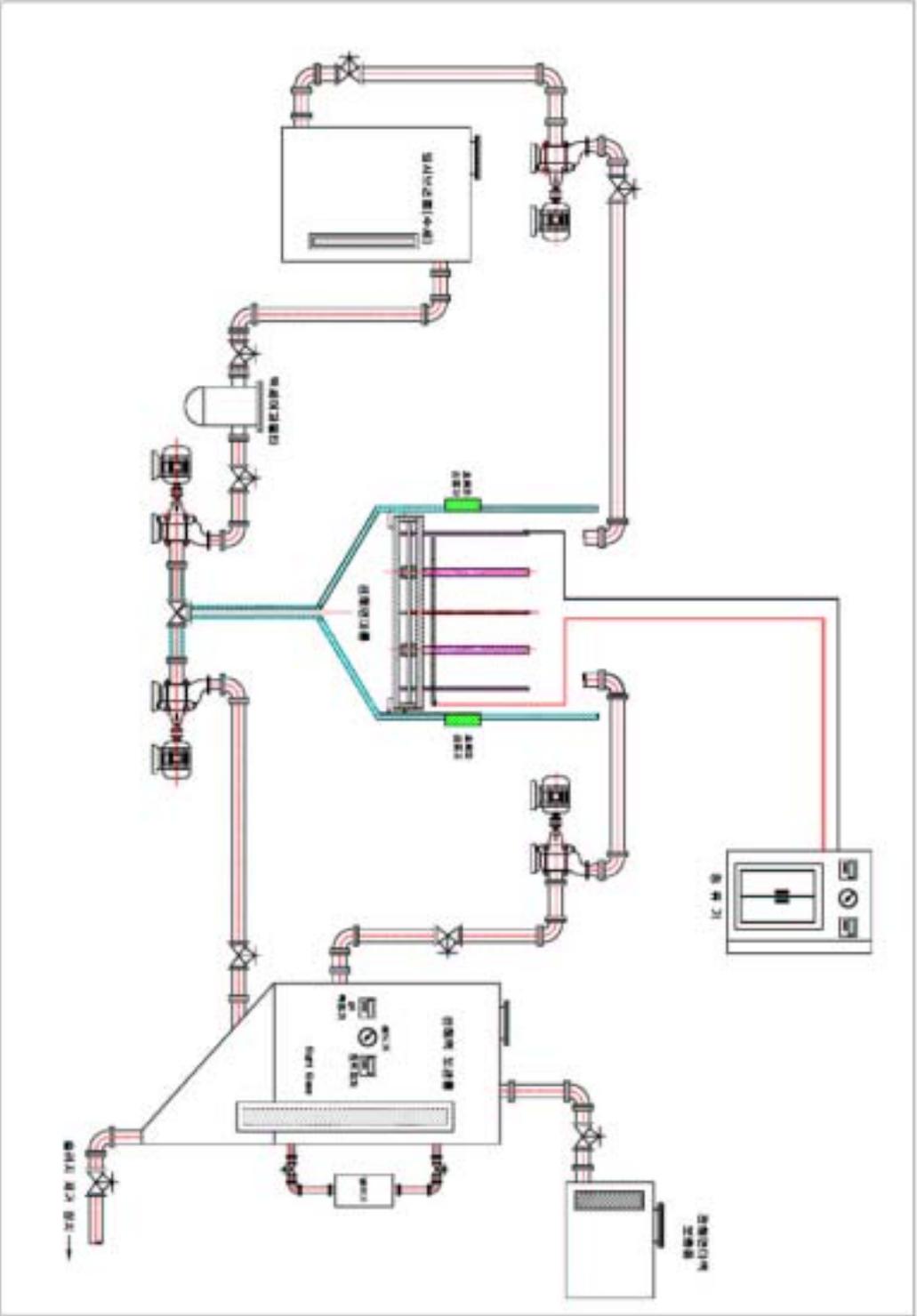


그림 2. 전해 제 열 장치

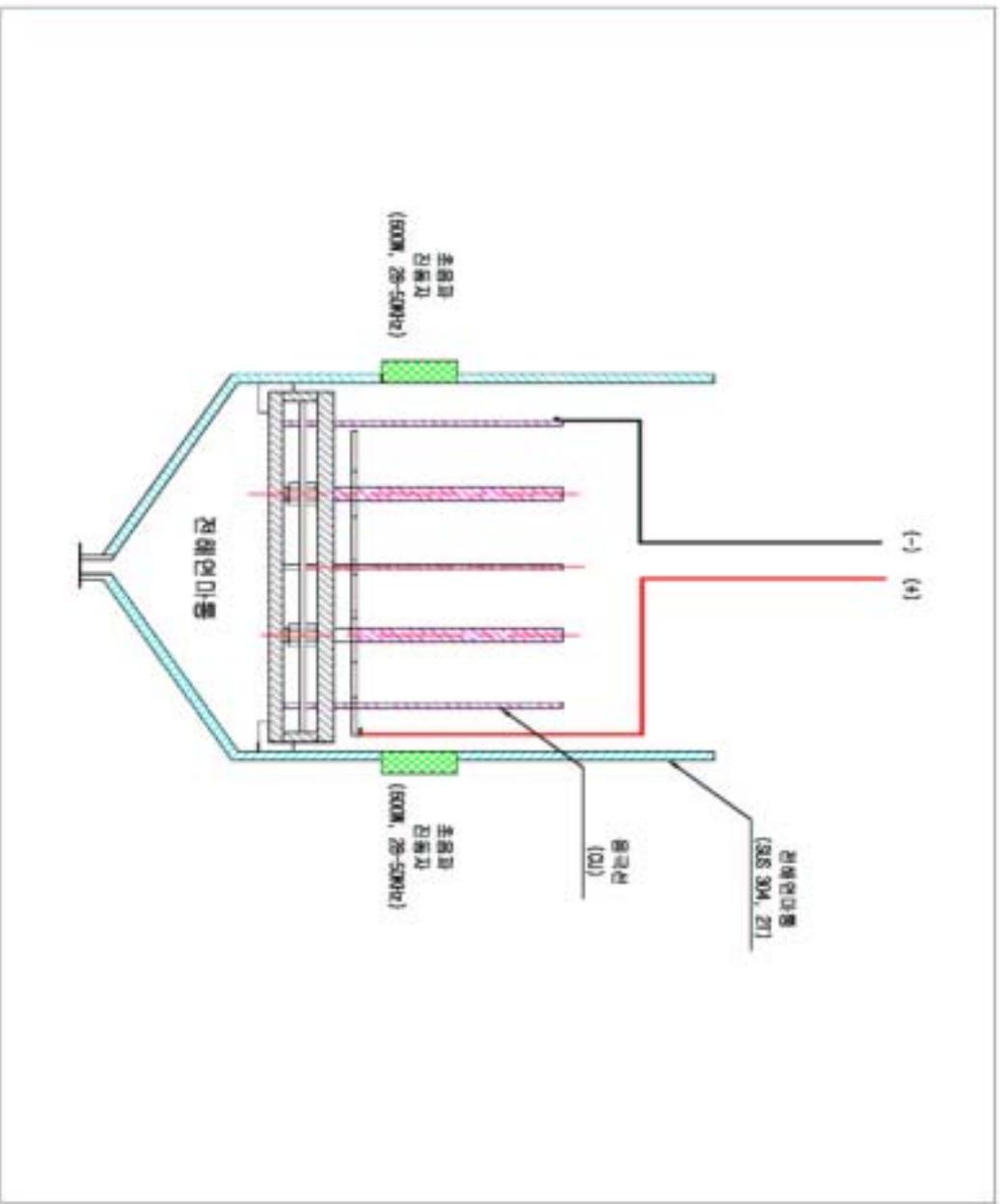


그림 3. 전해제영용기