

## Electrochemical Decontamination of Metallic Wastes Contaminated with Uranium Compounds

우라늄화합물로 오염된 금속폐기물의 전해제염

**Young-Mi Yang \*, Wang-Kyu Choi, Won-Zin Oh, and Seung-Gon Ryu\***

\*Chungnam National University, 220 Gung-dong Yuseong-gu Daejeon, Korea  
Korea Atomic Energy Research Institute, 150 Duck-Jin Dong, Yuseong-Ku, Daejeon  
yugu4564@hotmail.com

양영미\*, 최왕규, 오원진, 유승곤\*

\*충남대학교, 대전광역시 유성구 궁동 220번지  
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150번지

(Received November 13, 2003, Approved December 10, 2003)

### Abstract

A study on the electrolytic dissolution of SUS-304 and Inconel-600 specimen was carried out in neutral salt electrolyte to evaluate the applicability of electrochemical decontamination process for recycle or self disposal with authorization of large amount of metallic wastes contaminated with uranium compounds generated by dismantling a retired uranium conversion plant in Korea. Although the best electrolytic dissolution performance for the specimens was observed in a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte, a  $\text{NaNO}_3$  neutral salt electrolyte, in which about 30% for SUS-304 and the same for Inconel-600 in the weight loss was shown in comparison with that in a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution, was selected as an electrolyte for the electrochemical decontamination of metallic wastes with the consideration on the surface of system components contacted with nitric acid and the compatibility with lagoon wastes generated during the facility operation. The effects of current density, electrolytic dissolution time, and concentration of  $\text{NaNO}_3$  on the electrolytic dissolution of the specimens were investigated. On the basis of the results obtained through the basic inactive experiments, electrochemical decontamination tests using the specimens contaminated with uranium compounds such as  $\text{UO}_2$ , AUC (ammonium uranyl carbonate) and ADU (ammonium diuranate) taken from an uranium conversion facility were performed in 1M  $\text{NaNO}_3$  solution with the current density of  $100 \text{ mA/cm}^2$ . It was verified that the electrochemical decontamination of the metallic wastes contaminated uranium compounds was quite successful in a  $\text{NaNO}_3$  neutral salt electrolyte by reducing  $\alpha$  and  $\beta$  radioactivities below the level of self disposal within 10 minutes regardless of the type of contaminants and the

degree of contamination.

**Key words** : Electrochemical Decontamination, Neutral Salt Electrolyte, Uranium Compound, Current Density, Metallic Waste, Radioactivity

### 요약

국내의 가동 중지된 우라늄 변환시설의 해체 시 우라늄 화합물로 오염되어 대량으로 발생될 금속폐기물의 재활용 또는 자체처분을 위한 제염기술로 전해제염 공정의 적용성을 평가하였다. 이를 위하여 우라늄 변환시설 내부설비의 주 구성 재료인 SUS-304 와 Inconel-600 금속시편을 대상으로 전해용해 실험을 수행하였다. SUS-304 와 Inconel-600 금속시편에 대한 전해용해 성능에 있어서 중성염 전해용액으로  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 가 가장 효과적이었으나, 우라늄변환시설의 가동 시 질산 매질과 주로 접촉했던 설비 표면의 이력과 시설 가동 중 발생한 우라늄 폐액의 성상을 고려하여  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  전해용액 내에서의 SUS-304 시편에 대한 전해용해와 비교해서 약 30%, 그리고 Inconel-600 시편에 대해서는 거의 동등한 성능을 보인  $\text{NaNO}_3$  중성염 용액을 금속성폐기물의 전해제염 용액으로 선정하였다. 본 연구에서는  $\text{NaNO}_3$  중성염 전해용액에서 전류밀도, 전해시간 및 전해 용액의 농도가 SUS-304 및 Inconel-600 금속시편의 전해용해 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 이 실험결과를 바탕으로 실제 우라늄 변환시설로부터 인출하여  $\text{UO}_2$ , AUC 및 ADU 등의 우라늄 화합물로 오염된 시편에 대해 전류밀도  $100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $1 \text{ M NaNO}_3$  전해용액 내에서 전해 제염 실증시험을 수행하였으며, 오염물의 종류 및 오염 준위의 대소와는 관계없이 모든 시편에 대하여 10분 이내의 짧은 시간 내에 자체처분 기준치 이하로  $\alpha$  및  $\beta$  방사능 준위를 감소시킴으로써 본 중성염 전해제염이 매우 성공적임을 확인하였다.

**Key words** : 전해제염, 중성염 전해질, 우라늄화합물, 전류밀도, 금속성폐기물, 방사능

## I. 서 론

원자력은 높은 에너지 효율과 제한된 화석연료의 대체에너지로서 인류에게 많은 혜택을 주고 있고, 앞으로도 다른 획기적인 대체에너지가 확보되기 전까지는 원자력에 의존하지 않을 수 없다. 그럼에도 불구하고 필연적으로 발생하는 방사성 폐기물이 환경에 미치는 영향 때문에 그 활용성이 극대화 되지 못하고 있는 실정이다. 게다가 원자력의 이용역사가 깊어지면서 노후 시설의 해체문제가 대두되고 있어 원자력 발전소나 원자력 시설 등의 건설 산업은 침체기에 있는 반면에 원자력 시설의 해체산업은 원자력 분야의 최대시장으로 부상하였다. 미국, 영국, 프랑스 등 해외의 구미 선진국들은 대부분 신규 원전건설을 중단하고 기존 원자력 발전소의 수명연장을

추진하고 있으며 또한 역할이 끝난 후핵연료주기 및 연구개발 시설의 제염·해체를 대규모로 추진하고 있어 제염·해체 사업이 가장 중요한 원자력 산업의 하나가 되고 있다[1]. 국내의 경우 가동 중지된 원자력 시설로써 두기의 연구용 원자로(TRIGA MARK-II, TRIGA MARK-III) 및 우라늄 변환시설에 대한 제염·해체 사업이 진행되고 있다. 특히 국내 핵연료주기 시설의 하나로 중수형 원자로의 핵연료를 제조하기 위해 사용하였던 우라늄 변환시설은 환경복원 사업을 통해 대부분의 금속성 내부오염설비는 환경 친화적인 기술로 제염하여 완전 해체 철거하고 건물은 재활용 할 예정으로 있으며 이와 관련하여 변환시설 내에 존재하는 우라늄 오염 공정 장치 및 배관 등 설비 부품들의 안전한 해체 및 폐기물 관리가 요구되고 있다. 우라늄 변환시설의 내부 주

요 공정별 설비, 공정 가동조건 및 주요 구성 재질은 Table 1에 요약하여 수록하였다.

우라늄 변환시설의 주요 설비로는 용해조, 맥동탑, 침전조, 로터리킬른, 유동층 반응기, 혼합기 및 기타 탱크류와 각 공정에 따른 부대설비로 구성되어 있으며 이들 설비의 표면은 AUC(Ammonium Uranyl Carbonate) 및 ADU(Ammonium Diuranate), 정광 ( $U_3O_8$ ), UN(Uranyl Nitrate), 유기물 (TBP, dodecane 등),  $UO_2$  등으로 오염되어 있다. 그리고 오염표면을 구성하는 금속성 부품으로는 스테인레스강재 배관류, 스테인레스강 및 인코넬로 이루어진 반응기 및 저장조와 기타 기기, 공구류, 펌프류 등이 있다[2]. 따라서 우라늄 변환시설 해체 시에는 우라늄 화합물로 오염된 금속성 고체 폐기물이 다량으로 발생하게 되며, 이 폐기물은 직접 처분하거나 적절한 처리과정을 거친 후 자체처분 또는 환경방출 할 수 있다. 원자력 시설의 해체 시 작업자의 방사선 위해도를 감소시키고, 발생되는 폐기물의 처분 안전성 향상 및 폐기물의 감용을 통한 처분비용 감소를

위해서 적절한 방사성폐기물 처리기술이 적용될 수 있으며, 이 기술 중의 하나가 바로 제염(decontamination)이라고 할 수 있다.

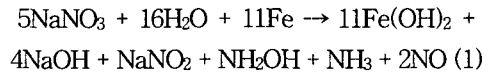
방사성 금속폐기물의 물리화학적 및 방사선학적 특성에 따라 적용되는 제염기술은 매우 다양하지만 이를 크게 분류하면 표면오염에 적용되는 표면제염기술과 휘발성 및 비중의 차이를 이용하는 용융제염으로 크게 분류할 수 있고, 표면제염기술은 다시 화학제염, 물리제염 및 전해제염으로 나눌 수 있다. 화학제염은 유·무기산의 화학제염제를 적용하는 방법으로 화학용액과의 계속 접촉이 가능하여 복잡한 형상을 갖거나 접근하기 어려운 오염표면에 대해서 제염효과가 좋은 편이나 2차 폐액의 발생량이 많다는 단점이 제기되고 있다. 물리제염은 가장 오랫동안 활용되어 온 고전적인 제염기술로써 고압수 분사, 건·습식 등의 블라스팅, 초음파 등의 기술들로 원리가 간단하고 활용성이 다양하나 이 역시 2차 폐기물이 비교적 많이 발생하는 단점이 있다. 이에 비하여 전해연마 또는 전기화학제염이라 부르는 전해제

Table 1. Main process equipments in uranium conversion facility.

main process	detailed process	process condition*	process equipment	structural materials
ADU process	dissolution, filtration	$U_3O_8$ , $HNO_3$ ~95 °C	dissolver, tanks, pumps, rotary drum filters	stainless steel
	purification (solvent extraction)	UN, $HNO_3$ , TBP, Dodecane, ~60 °C	pulse columns, tanks, pumps	stainless steel
	ADU purification	UN, ADU, $NH_3$ ~90°C	rotary kilns	stainless steel
	ADU calcination/reduction	ADU, $UO_3$ , $UO_2$ , ~650 °C	rotary kilns	Inconel
	$UF_4$ conversion	$UO_2$ , HF, $UF_4$ , ~600 °C	Rotary Kiln	Inconel
	waste treatment	$NH_3NO_3$ , NaOH, $Ca(OH)_2$ , ~60 °C	Scrubber, tanks, pumps	stainless steel
AUC process	evaporation	UN, $HNO_3$ , ~100 °C	evaporator, pumps	stainless steel
	precipitation/filtration	UN, $NH_3$ , MeOH, AUC, ~80 °C	precipitator, pumps, rotary filters	stainless steel
	calcination/reduction/blending	AUC, $UO_3$ , $UO_2$ ~650 °C	fluidized bed reactors, pumps, mixers	stainless steel
	waste treatment	AUC, $NH_3$ , ~90 °C	precipitator, tanks, pumps	stainless steel

염기술은 전기분해 원리를 이용하여 금속표면에 존재하는 부식산화막층이나 기질금속의 얇은 표면층을 전해질 용액 속으로 양극 산화반응에 의해 용출시켜 제거함으로써 방사성 오염을 제거하는 제염기술로 짧은 시간 내에 자연방사선 준위까지 낮추는 높은 제염계수를 얻을 수 있으며, 발생되는 2차 폐기물양이 비교적 적고 제거된 표면이 부드럽게 처리되어 재 오염성이 작을 뿐만 아니라 기술이용이 용이하다고 알려져 있다[3,4].

전해제염에 있어서 전기화학 시스템의 한 요소로서 그속에 들어있는 이온들의 이동에 의해 전류를 통하게 하는 매체인 전해액은 크게 무기산 전해액, 유기산 전해액, 중성염 용액으로 구분할 수 있으며, 이들 전해질은 제염성능과 2차폐기물 발생량에 큰 영향을 주는 인자이다. 무기산 전해질을 사용한 전해제염의 경우 인산, 황산, 질산 등 강산을 사용하며, 산에 의한 용해 반응과 전기화학적 산화용해 반응에 의해 제염이 되는 원리를 이용하고 있다. 이 방법은 제염 성능이 우수하지만 산 농도가 커서 2차 폐기물발생량이 큰 단점이 있어 이에 대한 공정의 개선 여지가 있다. 전해액으로써 Acetylacetone, 구연산, 옥살산 또는 이들 약품의 혼합물을 사용하는 유기산 전해 공정은 pH 안정성이 좋고 유기산 성분의 분해로 산성을 띠지 않는 폐기물이 발생됨으로 2차 폐기물처리가 비교적 용이한 것으로 알려지고 있으나, 유기산 전해질을 단독으로 적용하면 전기 전도성이 약하여 성능이 저하되고, 분해 되는 유기산을 계속 보충해 주어야 하는 단점이 있다. 그리고 황산 나트륨이나 질산나트륨 같은 중성염 전해질을 이용한 전해제염은 전해 성능이 어느 정도 보장되면서도 2차 폐액이 중성으로 발생되므로 처리가 용이하고, NaNO<sub>3</sub> 중성염 전해용액을 사용한 철 금속 전해제염의 예에서 발생하는 반응(1)과 같이 방사성 오염물이 수산화물 형태로 침전되어 슬러지를 형성함으로 이 슬러지를 제거 시킴에 의해 방사성 폐기물 발생량을 크게 저감시킬 수 있으며, 철 수산화물 침전물의 슬러지 제거 후 전해액은 회수하여 재사용이 가능하기 때문에 장점이 상당히 있는 것으로 보고 되고 있다[5,6].



대체적으로 원자력 시설의 내부설비 재질로 많이 사용되는 스테인레스강 재료에 대한 중성염 전해제염 결과는 일부 보고 되고 있으나 전해제염의 공정적인 면에 비하여 기초적인 정보가 부족한 실정이며, 우라늄 변환 시설 설비의 주요 재질 중 하나인 인코넬에 대한 중성염 전해제염 연구는 거의 이루어져 있지 않다. 또한 지금까지 우라늄 화합물로 오염된 표면에 중성염 전해제염을 적용한 사례는 지금까지 알려진 바 없다. 본 연구는 우라늄 화합물로 오염된 금속표면의 중성염 전해제염 공정을 확립하는데 목적을 두었으며, 이를 위하여 여러 가지 중성염 내에서 SUS-304 및 Inconel-600 모의시편의 전해용해 특성을 조사하여 우수한 전해용액을 우선적으로 선정하였고, 선정된 전해용액 내에서 전해제염공정 변수인 전류밀도, 전해액 농도, 전해시간 등이 전해제염에 미치는 영향을 조사하였다. 모의시편을 사용한 전해 용해 특성 결과를 기초로 하여 실제 우라늄 변환시설 내에서 직접 인출한 우라늄 화합물 오염시편의 전해제염 실험을 통해 중성염 제염공정의 성능을 검증하고자 하였다.

## II. 실험

### 1. 실험장치 및 시료

Potentiostat/Galvanostat(JS-P500, 지상중전기)를 사용하여 세 개의 전극으로 구성된 고전적인 전해셀 내에서 작업전극이 되는 제염대상물에 일정한 전류를 흘려 보내주는 정전류 방식으로 전해제염을 수행하였다. 실험 장치의 개략도는 Fig. 1에 수록하였으며 이 때 기준전극으로는 Ag/AgCl (with saturated KCl)을 사용하였고, 상대전극으로는 Pt를 사용하였으며, 작업전극(양극)으로는 우라늄 변환시설 오염설비의 주된 재료인 SUS-304와 Inconel-600 모의시편 및 우라늄 변환시설에서 인출한 오염시편을 사용하였다.

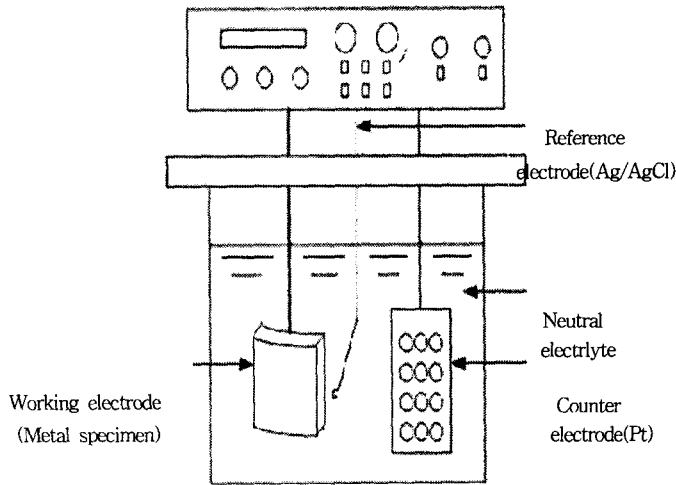


Figure 1. Schematic view of the experimental apparatus.

모의시편을 사용한 전해제염 실험의 경우, 전해용액에 접촉하는 시편의 면적이 약  $0.95 \text{ cm}^2$ 이 되는 전극홀더 (K0105, EG&G)에 잘 맞도록 시편을 원형으로 가공하여 입자의 굵기가 굵은 사포부터 미세한 순서대로 차례로 표면을 연마한 후 최종적으로  $0.5 \mu\text{m}$  알루미나 현탁액으로 연마하여 전해용해 실험에 사용하였다.

또한 실제 우리나라 화학물로 오염된 시편의 전해제염 실험의 경우, 우리나라 변환시설의 유동층반응기 하단부에서 배합기로  $\text{UO}_2$ 를 이송시키는 배관 및 UN의 농축/침전에 의해 생성된 AUC 분말을 로터리 여과기로 이송하는 배관의 일부를 인출한 다음 제염 실험에 알맞은 크기로 절단하여 각각  $\text{UO}_2$  및 AUC 오염시편으로 사용하였다.

## 2. 모의 시편의 전해용해 실험

모의 시편의 전해용해 특성에 미치는 여러 가지 전해제염공정 인자, 즉 전해질 종류, 전류밀도, 전해질 농도, 전해용해 시간 등의 영향을 고찰하기 위하여 다양한 조건에서 전해용해 실험을 수행하였다.

전해질이 전해용해 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 6가지 전해용액  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Merck),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Junsei),  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (Showa),  $\text{NaNO}_3$  (Merck),  $(\text{NH})_2\text{CO}_3$  (Sigma),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Showa)을 선택하여 각각의 농도가 0.5M이 되도록 제조한 후 동일한

전류밀도와 처리시간 조건에서 SUS-304와 Inconel-600 모의시편의 전해용해 실험을 수행하였다. 또한 전류밀도에 대한 영향을 알아보기 위하여 전류밀도를  $5.3 \sim 526.3 \text{ mA/cm}^2$ 의 범위에서 변화시켜가며 전해용해 실험을 수행하였으며, 이때 각각의 일정 전류밀도 조건에서 총 누적된 전하량이 같게 되도록 전해용해 시간을 조절하였다. 전해제염 시간에 따른 금속시편의 전해용해 특성은 동일한 전류밀도 조건에서 전해용해 시간을 변화시켜가며 조사하였으며, 전해질의 농도가 미치는 영향을 조사하기 위해서 전해질 농도를 0.25~5M로 변화시켜가며 실험을 수행하였다.

금속시편의 전해용해 시작 전과 후의 시편의 무게를 측정하여 감량된 무게의 변화 및 광학현미경(KH-2200 MD2, Hi-Scope Compact Microvision System, Hyrox)으로 관찰한 시편 표면의 미세구조를 종합하여 전해용해에 미치는 여러 공정 변수들의 영향을 파악하였다. 또한 전해 용해반응의 전류효율을 식(2)~(4)에 따라 계산하여, 전해용해 특성을 평가하였다.

$$\eta_T = \eta_{Fe} + \eta_{Ni} + \eta_{Cr} \quad (2)$$

$$\eta_{com.} = \frac{\Delta W_{exp.}}{\Delta W_{theo.}} \times 100 \quad (3)$$

$$\Delta W_{theo.} = M_{com.} \times \frac{it}{zF} \quad (4)$$

여기에서,  $\eta_{Total}$ 는 총 전류효율,  $\eta_{com}$ 는 반응에 참여하는 금속성분의 전류효율,  $\Delta W_{exp.}$ 는 실험적으로 얻어진 금속시편의 질량감소량 (kg),  $\Delta W_{theo.}$ 는 금속시편의 이론적 질량감소량 (kg),  $M_{com.}$ 은 금속성분의 분자량,  $it$ 는 전하량(C),  $z$ 는 반응에 참여하는 전자들의 mol수, 그리고  $F$ 는 Faraday 상수 (96,487 C/mol)이다.

3. 우라늄 변환시설 인출시편의 전해제염 실험

우라늄변환시설에서 직접 인출한  $UO_2$ , AUC 및 ADU 오염시편을 사용하여,  $NaNO_3$  중성염 용액 내에서 전해제염 거동을 조사하였다. 오염 시편의 전해제염은  $100\text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도를 가해주는 조건에서 수행하였으며, 오염시편의 무게 변화와 함께 제염하기 전과 후의  $\alpha$  및  $\beta$  방사능을 측정(Tennelec™ series 5 XLB, Canberra)하여 이로부터 식(5)에 의해 제염계수(DF)를 계산하여 제염 공정의 성능을 평가하였다.

$$DF = \frac{\text{Radioactivity before decontamination}}{\text{Radioactivity after decontamination}} \quad (5)$$

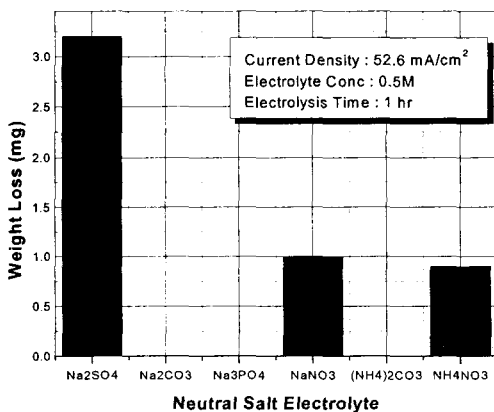


Figure 2. Electrolytic dissolution characteristics of SUS-304 specimen various specimen various neutral salt electrolytes.

III. 결과 및 고찰

1. 중성염 전해용액의 선정

전해용액이 전해용해 특성에 미치는 영향을 조사함으로써 우라늄변환시설 설비 오염표면의 전해제염에 적절한 전해용액을 선정하기 위하여 중성인  $Na_2SO_4$  및  $NaNO_3$ , 약염기성인  $Na_2CO_3$  및  $Na_3PO_4$ 와 약산인  $(NH_4)_2CO_3$  및  $NH_4NO_3$ 의 6가지 중성 또는 중성에 가까운 전해용액을 각각 0.5M로 제조하여  $52.6\text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도로 한 시간 동안 동일한 조건 하에서 SUS-304와 Inconel-600 모의시편을 사용하여 전해용해 실험을 수행하였다. 각각의 전해용액 내에서 한 시간의 전해용해 실험이 경과된 후 각 시편의 무게 변화를 각각 Fig. 2 및 Fig. 3에 수록하였다.

SUS-304 시편의 경우 여러 가지 용액들 중에서도  $Na_2SO_4$  용액에서의 무게감소가 가장 크게 나타났으며, 이는 동일한 전해용해 조건에서  $Na_2SO_4$  전해용액 내에서의 전해제염이 다른 전해용액 내에서 보다 효과적으로 진행될 수 있음을 나타낸다. 한편  $NaNO_3$  용액 내에서 SUS-304 시편의 전해용해에 의한 무게감소는  $Na_2SO_4$  중성염 용액에서에 비해 약 30% 정도를 나타낸 반면에 기타  $Na_2CO_3$ ,  $Na_3PO_4$  및  $(NH_4)_2CO_3$  용액 내에서는 전해용해가 전혀 발생하지 않았다.

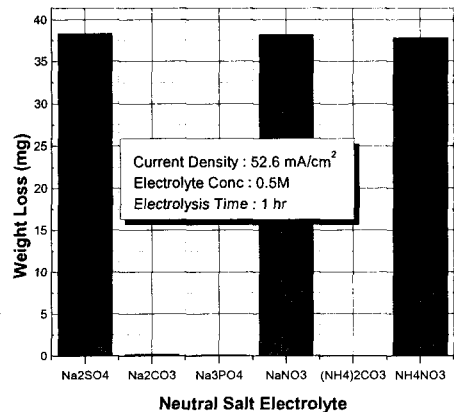


Figure 3. Electrolytic dissolution characteristics of Inconel-600 specimen in various neutral salt electrolytes.

Inconel-600 시편의 경우 SUS-304 시편의 경우와는 다르게  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  및  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  용액 내에서 모두 거의 비슷한 무게감소를 보였고, 그 외의 전해용액의 경우에는 SUS-304시편의 경우와 동일하게 거의 무게감소가 발생하지 않았다. 특히 이들 전해용액 내에서 Inconel-600 시편의 전해용해 속도는 SUS-304 시편의 전해용해 결과와 비교해서 10배 이상 증가됨을 알 수 있었다.

SUS-304와 Inconel-600 시편에 대한 전해용해 실험 결과로부터 중성염 전해질  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{NaNO}_3$  전해질을 사용하였을 때의 전해제염이 효과적인 것임을 알 수 있었다.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  중성염 용액에서의 전해제염이 본 실험 결과로부터도 가장 좋은 제염 성능을 나타낼 것으로 기대됨은 물론 반응전과 후의 pH도 안정하며 2차 폐기물량이 매우 작다고 보고 되고 있음[3]에도 불구하고, 본 연구에서는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  중성염 용액보다는 제염 성능 면에서 다소 떨어질 것으로 예상되지만 질산 매질의 우라늄 용액을 취급했던 우라늄 변환시설 공정설비 표면의 이력과 시설 가동 중 발생한 우라늄 폐액의 성상(주로  $\text{NaNO}_3$  및  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  염으로 포화된 우라늄 슬러지 형태로 옥외 폐기물 저장소 Lagoon에 존재함)과 부합되는 제염 후 발생 이차폐기물을 고려하여  $\text{NaNO}_3$  중성염을 우라늄화합물로 오염된 금속폐기물의 전해제염용액으로 선정하여,  $\text{NaNO}_3$  전해용액 내에서 여러 가지 운전인자가 SUS-304 및 Inconel-600의 전해용해에 미치는 영향과 이를 통해서 얻어진 기초결과를 토대로 우라늄 변환시설로부터 인출된 실시편의 제염에 적용하여 우라늄화합물로 오염된 표면에 대한 제염 성능을 평가하였다.

## 2. 전류밀도의 영향

전해 용해 성능이 비교적 우수하며, 이미 발생되어 있는 우라늄 함유 폐액의 성상과 잘 일치된다고 판단되어진  $\text{NaNO}_3$  중성염 용액 내에서 SUS-304 시편과 Inconel-600 금속시편의 전해용해에 대한 전류밀도의 영향을 조사하였다. 이를 위하여 0.5M  $\text{NaNO}_3$  중성염 용액 내에서 총 누적된 전하량은 같도록 전해시간을 조절하는 조건 하에서 전류밀도의 크기를 변화시켜가며

금속시편에 대한 전해 용해 실험을 수행하였으며, 각 시편에 대한 전해용해 결과는 Fig. 4에 수록하였다.

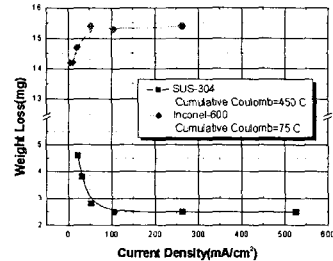


Figure 4. Effect of current density on the electrolytic dissolution of SUS-304 and Inconel-600 in 0.5 M  $\text{NaNO}_3$  solution.

Fig.4의 결과로부터  $\text{NaNO}_3$  전해용액 내에서 SUS-304 시편의 전해용해는 전류밀도가 증가함에 따라 105.3  $\text{mA/cm}^2$ 까지는 시편의 용해율이 감소하다가 그 이상에서는 전류밀도의 증가와는 무관하게 용해율이 일정하게 유지되는 거동을 나타내었다. 전해효율 측면만을 고려할 때 SUS-304 시편의 전해 용해 효율은 전류밀도가 낮을수록 증가되므로 전류밀도가 낮은 것이 전해제염에 유리할 것으로 생각되지만 전해제염의 장점인 짧은 제염시간까지를 고려한다면 전해효율뿐만 아니라 전해시간을 고려한 전해제염의 이득을 살펴볼 필요가 있다. 이를 위해서 Table 2에 각 전류밀도에서의 전류 효율을 수록하였으며, 전류밀도의 변화와 전류효율의 변화율을 통하여 실제 제염 소요시간의 변화를 예측할 수 있다. 즉, 전류밀도가 21에서 31.6  $\text{mA/cm}^2$ 로 1.5배 증가하면 전류효율은 약 1.2배 감소하며, 따라서 전해제염 시간은 1.2배 정도 단축될 수 있고, 전류밀도가 31.6에서 52.6  $\text{mA/cm}^2$ 로 증가하면 1.3배, 52.6에서 105.3  $\text{mA/cm}^2$ 로 증가하면 1.7배, 그리고 105.3에서 263.2  $\text{mA/cm}^2$ 로 증가하면 2배, 263.2에서 526.3  $\text{mA/cm}^2$ 로 증가하면 2배 정도 전해제염 시간이 단축될 것으로 보인다. 이 결과로부터 제염 소요시간 변화율의 폭이 1.3에서 1.7로 증가되는 52.6  $\text{mA/cm}^2$  이상에서의 전해제염이 더욱 효과적일 것으로 사료된다.

한편, SUS-304 시편의 경우와는 달리 Inconel-600 시편의 경우는 52.6  $\text{mA/cm}^2$ 까지는 전류밀도가 증가함에 따라 용해율도 증가하다가 그 이상의 전류밀도에서는

Table 2. Current efficiencies with the variation of current density

SUS-304	Current Density(mA/cm <sup>2</sup> )	21.0	31.6	52.6	105.3	263.2	526.3
	Current Efficiency(%)	4.2	3.4	2.6	2.2	2.2	2.2
Inconel-600	Current Density(mA/cm <sup>2</sup> )	5.3	10.5	21.0	52.6	105.3	263.2
	Current Efficiency(%)	40.8	40.8	42.0	44.4	43.8	44.4

전류밀도의 증가와는 무관하게 용해율이 일정하게 유지되고 있다. 따라서 Inconel-600 시편의 경우에는 전해제염 적용시간을 고려하여 볼 때 52.6 mA/cm<sup>2</sup> 이상의 전류밀도에서 전해제염을 수행하는 것이 바람직하다.

결과적으로 NaNO<sub>3</sub> 전해용액 내에서 SUS-304 시편과 Inconel-600 시편의 전해제염을 위한 적절한 전류밀도는 52.6 mA/cm<sup>2</sup> 이상이 바람직할 것으로 생각되지만 전류밀도가 증가하면 조업 전위가 상승함으로써 에너지 소비가 증가되고 또 전해제염을 위한 정류기의 용량이 증가함에 따라 장치비가 급격히 증가하므로 조업전위 및 전해제염 장치의 규모를 고려하여 52.6~105.3 mA/cm<sup>2</sup> 에서가 효과적이다.

3. 전해제염시간에 따른 금속시편의 특성

전해제염기술의 가장 큰 특징은 제염 대상물의 오염 준위를 짧은 시간 내에 환경방출 허용 기준치 이하까지 낮추는데 있으며, 따라서 환경방출 기준치 이하로 오염 준위를 낮추는데 걸리는 전해제염시간의 선택이 중요하다 할 수 있다. 이를 위하여 SUS-304시편과 Inconel-600시편에 대해 52.6 mA/cm<sup>2</sup> 및 105.3 mA/cm<sup>2</sup> 조건에서 전해반응 시간을 변화시켜가며 시편의 무게감소를 측정함과 동시에 전해용해로 인하여 발생된 시편의 무게감소로부터 이론적으로 산정한 금속표면의 용해두께를 구하여 방사성 오염물이 충분히 제거될 수 있는 제염시간을 결정하고자 하였고 전해 용해시간에 따른 전해 용액의 pH 변화도 측정하여 그 결과를 Fig. 5 및 Fig. 6에 각각 수록하였다.

본 결과에서 알 수 있듯이 SUS-304와 Inconel-600 금속시편의 무게감소는 반응시간에 따라 선형적으

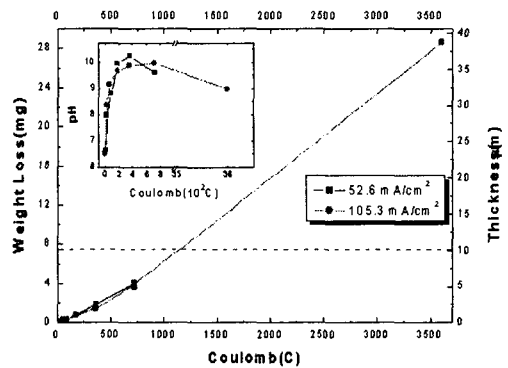


Figure 5. Effect of decontamination time on the electrolytic dissolution of SUS-304 in NaNO<sub>3</sub> electrolyte.

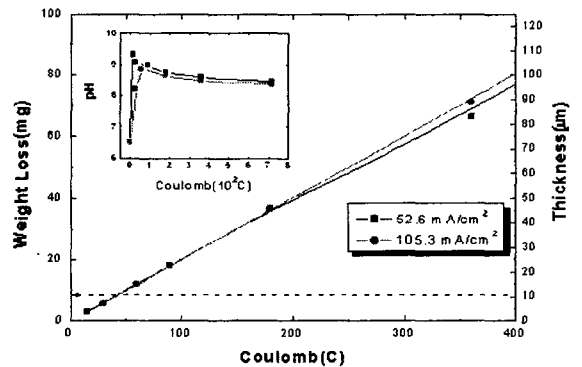
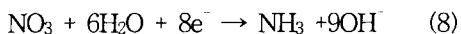
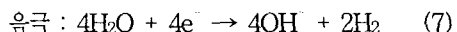
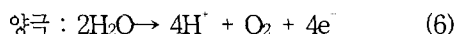


Figure 6. Effect of decontamination time on the electrolytic dissolution of Inconel-600 specimen in NaNO<sub>3</sub> electrolyte.

로 증가한다. 그러나 전해 용해가 진행되면서 전해용해 초기에 전해용액의 pH는 급격히 증가하다가 최대치에 도달한 후 서서히 감소됨을 볼 수 있다. 일정농도의 전



해질이 일정부피 만큼 담겨 있는 전해반응조 내에서 전해반응이 진행되면 물, 전해질 및 금속시편 등이 이 전해반응에 참여함으로써 인해 외부에서 어떤 조작을 해주지 않는 한 전해반응 시간이 경과함에 따라  $\text{NaNO}_3$  용액 내에서 금속시편의 전해용해가 진행되면 용액의 pH는 다음의 반응식 (6)~(8)에 따라 점점 증가된다[8~12].



전해 반응 개시 전 0.5M  $\text{NaNO}_3$  전해용액의 초기 pH는 6.5~6.6 정도이지만 2시간의 전해 용해가 진행된 후의 pH는 10.3으로 매우 증가된다. 이와 같이 전해 반응 시간이 경과함에 따라 용액의 특성이 변화됨에도 불구하고 금속시편의 무게감소가 선형적으로 증가되는 것은 전해용액의 변화가 금속의 전해용해에 별로 큰 영향을 미치지 않음을 의미한다.

전해용해 시간이 경과함에 따라 금속 시편의 무게감소가 선형적으로 증가함은 이론적 전해용해 두께의 선형적인 증가를 수반한다. 일반적으로 금속폐기물에 대한 방사성물질의 오염은 표면오염과 체적오염으로 구분되어 질 수 있는데 원자력시설에서 발생하는 금속폐기물중 재활용이나 자체처분이 가능한 폐기물은 표면오염인 경우이다. 원자력 발전소에서 발생하는 금속성 폐기물 중 고온, 고압 하에서 가동되었던 금속의 표면에는 부식산화막이 형성되어 있고 이 산화막에 방사성 핵종이 결합되어 있으며, 이 표면오염 두께는 약  $10 \mu\text{m}$  정도로 알려져 있다[7]. 따라서 이 정도의 두께만 제거하게 되면 오염준위를 환경방출 기준치 이하로 감소시켜 폐기물량을 최소화 할 수 있게 된다고 볼 수 있다. 이를 적용하여  $\text{NaNO}_3$  전해질 용액에서 오염된 SUS-304 표면을 전해제염 할 경우  $105.3 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도에서 약 세 시간 정도면 오염된 표면이 충분히 제거될 것으로 추정된다. 또한 동일한 용액에서 Inconel 표면을 전해 제염하는 경우라면  $52.6 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도 조건에서 15분 이내의 제염시간이면 충분히 제염이 가능할 것으로 추정된다. 그러나 원자력발전소에서 발생하는 금속폐기물의 오염 표면과는 달리 실제 우라늄 변환시설의 해체시 발생하는 금속폐기물의 표면은 산화막이 형성되어 있

지 않고 단지 모재 표면에 아주 미세한 우라늄 화합물 입자가 달라붙어 있는 형태로 오염되어 있다. 따라서 원전 금속 폐기물의 경우는  $10 \mu\text{m}$  정도를 제거해야 할 필요가 있겠으나 우라늄 변환시설 해체로부터 발생하는 금속폐기물은 금속 모재로부터 정전기적 힘으로 붙어있는 입자성 오염물을 용해시키거나 모재를 약간 용해시킴으로써 모재로부터 입자성 오염물이 탈리되도록 하면 되므로  $10 \mu\text{m}$  두께까지의 전해용해는 필요치 않을 것으로 판단되어 Fig. 5 및 Fig. 6에서 SUS-304 및 Inconel-600 시편에 대해 추정하였던 충분한 전해제염 시간보다는 훨씬 단축될 것으로 판단된다.

#### 4. 전해질의 농도의 영향

전해용액의 농도가 SUS-304 및 Inconel-600 시편의 전해제염 효율에 미치는 영향을 조사하기 위하여  $\text{NaNO}_3$  전해용액의 농도를 0.25M에서 5M까지 변화시켜가며 전해용해 실험을 수행하였다. SUS-304 시편의 경우에는  $105.3 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류를 1시간 동안 일정하게 가해주었고 Inconel-600 시편의 경우는  $52.6 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류를 30분 동안 일정하게 흘려보내주는 조건 하에서 전해 용해 거동을 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 7에 수록하였다.

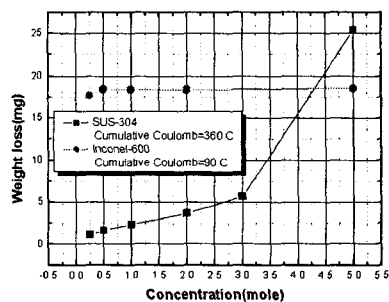


Figure 7. Effect of  $\text{NaNO}_3$  concentration on the electrolytic dissolution of SUS-304 and Inconel-600 specimen.

SUS-304 시편에 대한 전해 용해의 경우  $\text{NaNO}_3$  용액의 농도가 증가함에 따라 시편의 용해율이 3M까지는 완만하게 증가하다가 그 이상에서는 급격히 증가되는 현상을 보여줌으로써  $\text{NaNO}_3$  용액의 농도가 SUS-304 시편의 전해 용해에 크게 영향을 미치고 있

음을 확인하였다.  $\text{NaNO}_3$  용액의 농도가 증가됨에 따라 전해 용해 속도가 매우 증가됨으로써 농도가 높은 전해 용액을 사용하면 전해제염 시간의 단축이 기대되는 것으로 보인다. 하지만  $\text{NaNO}_3$  전해용액의 농도가 높아질수록 금속시편의 표면은 Fig. 8에 수록한 바와 같이 매끄럽지 않고 매우 거칠어졌으며, 이는 점식(pitting)에 의한 것으로 판단된다. 이와 같이 극부적인 금속 표면의 용해는 균일하게 용해 제거되는 표면에 비해 무게 감소율이 증진되더라도 좋은 제염효과를 기대하기 어려우며, 거칠어진 표면은 제염 중 재 오염의 가능성을 유발하는 요인이 되기도 한다. 이러한 인자를 고려하면 SUS-304 오염표면의 전해제염을 위한  $\text{NaNO}_3$  전해용액의 농도는 1M 이하가 적절할 것으로 판단된다. SUS-304 시편과는 달리 Inconel-600 시편의 전해용해에 의한 무게 감소는 전해용액의 농도와는 무관하게 일정하였다.

우라늄 변환 시설로부터  $\text{UO}_2$ , AUC 및 ADU로 오염된 부품을 인출하여 그 표면적이 약  $4\sim 5\text{ cm}^2$  크기가 되도록 가공한 실제 오염시편에 대해  $100\text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도 조건하의  $\text{NaNO}_3$  전해용액 내에서 전해제염 실증시험을 수행하였다.  $\text{UO}_2$  오염시편의 초기 방사능 오염도는  $98\sim 104\text{ cpm}$ 이고  $\beta$  방사능 오염도는  $160\sim 189\text{ cpm}$ 이었으며, AUC 오염시편의 초기 방사능 오염도는  $132\sim 242\text{ cpm}$ 이고  $\beta$  방사능 오염도는  $208\sim 385\text{ cpm}$ 이었고, ADU 오염시편의 초기  $\alpha$  방사능 오염도는  $841\sim 888\text{ cpm}$ 이고  $\beta$  방사능 오염도는  $1703\sim 1760\text{ cpm}$ 이었다. 이들 우라늄 화합물로 오염된 실제 금속폐기물 시편에 대하여 제염시간을 10분에서 1시간까지 변화시켜가며 전해제염을 수행하였으며, 각 시편에 대하여 일정시간의 전해제염이 종료되면 시편의 무게 감소와 동시에  $\alpha$  및  $\beta$  방사능을 측정하여 이로부터 제염계수를 산정하고, 그 결과를 정리하여 Table 3에 수록하였다.

5. 우라늄화합물로 오염된 금속폐기물의 전해제염 실증실험

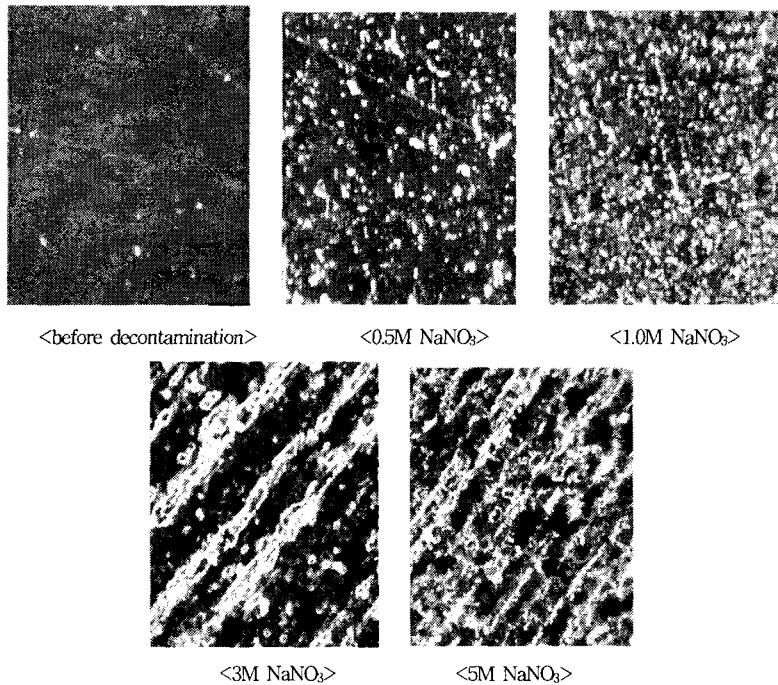


Figure 8. Optical microscopic images of SUS-304 specimen surface before and after electrochemical decontamination with the variation  $\text{NaNO}_3$  concentration.

Table 3. Electrochemical decontamination results of specimens contaminated with uranium compounds taken from an uranium conversion facility.

Type of contaminants	Time [min]	$\alpha$ radioactivity				$\beta$ radioactivity			
		before [cpm]	after [cpm]	DF	Specific radioactivity [cpm/cm <sup>2</sup> ]	before [cpm]	after [cpm]	DF	Specific radioactivity [cpm/cm <sup>2</sup> ]
UO <sub>2</sub>	10	104.0	2.34	44.5	0.53	176.2	5.65	31.2	1.35
	20	79.5	0.57	139.5	0.16	160.7	2.69	59.8	1.00
	40	98	0.45	217.8	0.13	189.2	0.9	210.2	0.56
	60	98	0.27	369.8	0.08	189.2	B.G.	+∞	0.33
AUC	10	132.2	1.5	88.1	0.33	208.5	5.25	39.7	1.15
	30	242.1	1.82	133.0	0.22	385.5	5.37	71.8	0.65
	60	187.2	0.37	512.9	0.04	324.0	2.55	127.1	0.26
ADU	10	840.9	0.44	1933.1	0.06	1702.8	1.83	930.5	0.24
	30	871.9	0.44	2004.3	0.06	1705.3	1.65	1033.5	0.22
	60	888.3	0.22	4131.7	0.03	1759.5	0.85	2072	0.10

우라늄 화합물의 성상이 다를지라도  $\alpha$  및  $\beta$  비방사능은 모두 전해제염 시간이 경과할수록 점점 낮아지고 있으며, 10분 이내의 전해제염만으로도 자체 처분 기준치 ( $\alpha=0.04$  Bq/cm<sup>2</sup> [0.72 cpm/cm<sup>2</sup>],  $\beta=0.4$  Bq/cm<sup>2</sup> [19.1 cpm/cm<sup>2</sup>])를 충분히 만족하는 것으로 나타났다.

전해제염 시간이 경과함에 따라 감소한 UO<sub>2</sub> 오염 시편의 무게를 용해되어 제거된 표면 두께로 산정한 결과와 동시에 이에 따른  $\alpha$  및  $\beta$  방사능의 제거거동을 Fig. 9에 수록하였다. 이미 앞에서 고찰한 모의 시편의 결과와 동일하게 NaNO<sub>3</sub> 전해용액 내에서 전해시간 경과에 따라 무게 감소는 선형적으로 증가하는 경향을 나타내는 반면에 표면의 방사능 오염도는 지수 함수적으로 급격히 감소됨을 보여줌으로써 단 시간의 전해제염으로 자체처분 기준치 이하를 충분히 만족시키는 결과를 나타내었으며, 용해 제거된 금속표면의 두께는 1  $\mu$ m 이하의 오염 표면을 용해 제거하면 충분히 제염되어 우라늄 화합물로 오염된 방사성 폐기물을 안전하게 자체처분 할 수 있을 것으로 판단된다.

제염 전과 제염 후 시편의 표면상태를 SEM을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 수록하였다. 이로부터 10분 이내의 제염으로도 방사능 오염입자가 거

의 완전히 제거되었음을 알 수 있으며, 이 정도의 전해제염 시간을 적용함으로써 전해용액 증으로 용출되는 모재

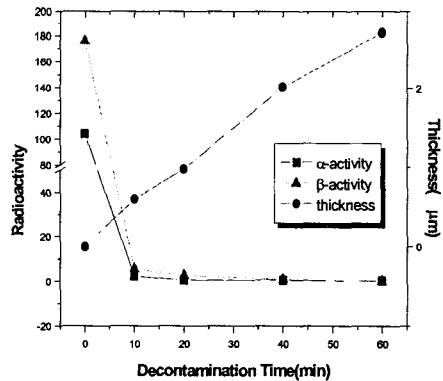


Figure 9. Electrochemical decontamination behavior of UO<sub>2</sub> contaminated specimen.

재 금속의 양도 감소시킴으로써 이차폐기물의 양을 최소화 시킬 수 있다고 판단된다. 또한 전해제염 시간이 더욱 경과하면 표면에 있는 미세 골짜기의 가장자리들이 더욱 깎여나가 표면이 균일해지는 경향을 보여주지만 그와 동시에 점식이 발생하여 제염된 표면의 상태 및 전해제염을 통해 발생하는 이차폐기물의 측면에서 그다지 바람직한 결과를 보여주지 못할 것으로 예측된다.

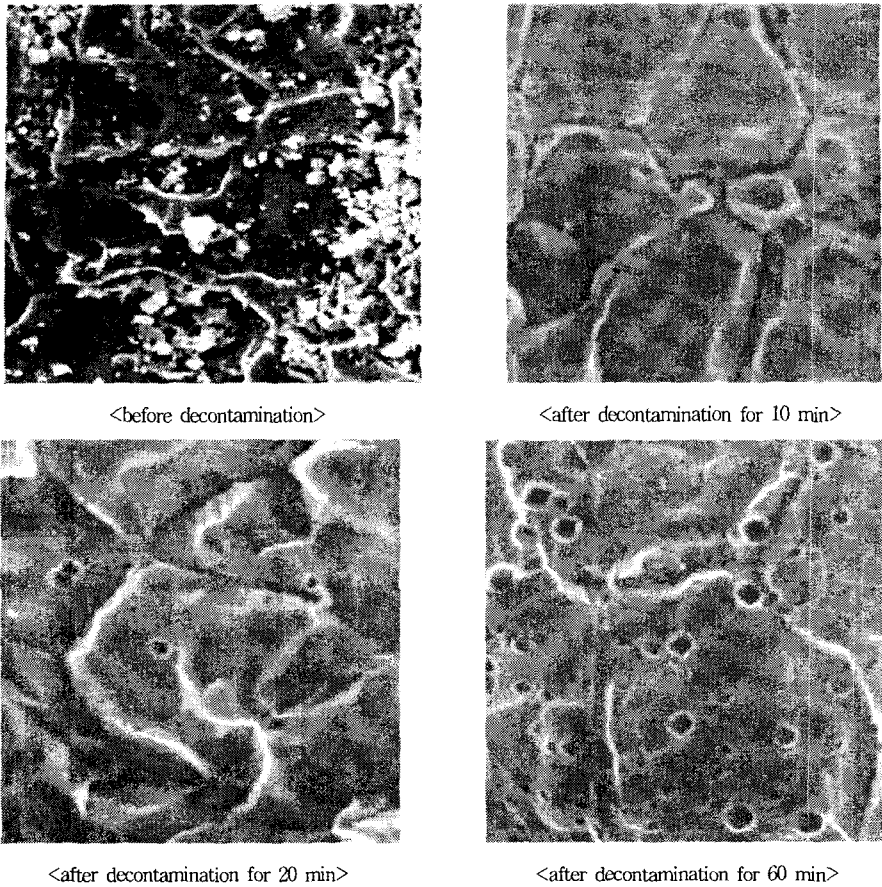


Figure 10. SEM images of  $UO_2$  contaminated specimen surface before and after electrochemical decontamination with the variation of decontamination time.

#### IV. 결 론

가동 중지된 우라늄 변환시설 해체 시 대량으로 발생될 금속폐기물의 감용 및 재활용을 위한 제염기술로 중성염 전해질을 사용한 전해제염공정을 선정하여 우라늄 변환시설 내부 설비의 주 구성 재료인 SUS-304와 Inconel-600 모의시편을 이용하여 전해제염 공정을 확립하기 위한 실험을 수행하였으며, 이 결과를 토대로 우라늄 변환시설에서 직접 인출한 우라늄 화합물 오염시편의 전해제염 실증시험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 여러 가지 전해용액 중 우라늄변환시설의 주 구성 재료인 SUS-304 및 Inconel-600 시편에 대해

$Na_2SO_4$ 가 전해 용액 성능 면에서 가장 효과적이었으나, 질산 매질과 접촉했던 우라늄 변환시설 공정설비 표면의 이력과 시설 가동 중 발생한 우라늄 폐액의 성상을 고려하여  $NaNO_3$  중성염을 우라늄화합물로 오염된 금속폐기물의 전해제염에 적용할 수 있는 전해 용액의 하나로 선정하였다.

(2)  $NaNO_3$  전해용액 내에서 전해 제염을 위한 적절한 전류밀도는 SUS-304 시편 및 Inconel-600에 대해서  $52.6 \sim 105.3 \text{ mA/cm}^2$ 에서가 효과적이다.

(3) Inconel-600 시편의 전해용해에 대하여  $NaNO_3$  전해용액 농도의 영향은 무시할 만 하였으나, SUS-304 시편의 경우에 있어서는 전해 용액의 농도가 높을수록 점식 등 국부 부식의 증가로 제염 후 표면이 거칠어져

재오염 가능성이 커지고 이차폐기물의 양도 증가됨으로 NaNO<sub>3</sub> 전해용액 농도는 1M 이하가 적절하다.

(4) 우라늄 변환시설에서 인출한 UO<sub>2</sub>, AUC 및 ADU 오염시편에 대하여 전해제염 실증시험을 수행한 결과 오염물의 종류 및 오염 준위의 대소와는 관계없이 모든 시편에 대하여 10분 이내의 짧은 시간 내에 자체처분 기준치 이하로  $\alpha$  및  $\beta$  방사능 준위를 감소시킴으로써 NaNO<sub>3</sub> 중성염 전해제염이 매우 성공적임을 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발 사업의 일환으로 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. OECD/NEA : "Comprehensive Report of the Task Group on the Recycling, Reuse, and Release of Materials from Nuclear Facilities", Final Report, March(1996).
2. W. Z. Oh, et al., "A Study on Implementation Plan of Decontamination and Decommissioning R & D and Evaluation of KAERI Soil Decontamination Process", Korea Atomic Energy Research Institute, KAERI/RR-2141/2001,(2001).
3. W. Z. Oh, et al., "Nuclear Fuel Cycle Waste Recycling Technology Development", KAERI/RR-1830/97(1997).
4. J. K. Moon, S. Y. Park, C. W. Jung, J. W. Lee, and W. Z. Oh, "Radioactive Metal Waste Recycling Technology," J. Korean Inst. of Recycling, Vol. 6, No. 4, 1997, 38-47(1997).
5. 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, pp. 249-253, Aug. (1985).
6. E. L. Childs and J. L. Long, "Electrolytic Decontamination of Stainless Steel Using Electrolyte," Nuclear Technology, Vol. 70, pp. 249-252, AUG. (1985).
7. T. Izumida et al., "Electrolytic Decontamination of Surfaces Contaminated Metal by Alternating Electrolysis Using Square-Wave Current in a Neutral Technology, Vol.70, pp. 249-253, Aug. (1985).
8. D. E. Wedman, J. L. Lugo, D. K. Ford, T. O. Nelson, V. L. Trujillo, and H. E. Martinez, "Electrochemical Decontamination System for Actinide Processing Gloveboxes," WM'98 Proceedings: HLW, LLW, Mixed Wastes and Environmental Restoration-Working Towards a Cleaner Environment, WMS. Tucson.(1998).
9. D. E. Wedman, H. E. Martinez, and T. O. Nelson, "Electrolytic Decontamination of Conductive Materials for Hazardous Waste Management", 1995 Special Symposium Book: Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VII, Plenum, NY.(1998).
10. D. E. Wedman, T. O. Nelson, and H. E. Martinez, "Electrolytic Decontamination of Stainless Steel Materials in a Sodium Nitrate Electrolyte for Hazardous Waste Management", WM'96 Proceedings: HLW, LLW, Mixed Wastes and Environmental Restoration-Working Towards a Cleaner Environment, WMS. Tucson. (1996).
11. D. E. Wedman, T. O. Nelson, Y. M. Rivera, K. R. Weisbrod, H. E. Martinez, and S. P. Limback, "Electrolytic Decontamination of the 3013 Can," LA-UR-98-3681, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (1998).
12. D. E. Wedman, J. L. Lugo, D. K. Ford, T. O. Nelson, V. L. Trujillo, and H. E. Martinez, "Electrochemical Decontamination System for Actinide Processing Gloveboxes," LA-UR-97-4907, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos (1997).