

放射性汚染 金屬廢棄物の 再活用 研究

文濟權 · 朴相允 · 鄭宗憲 · 李正元 · 吳元鎮

韓國原子力研究所

A Study on the Recycling of Radioactively Contaminated Metal Waste

Jei-Kwon Moon, Sang-Yoon Park, Chong-Hun Jung,
Jung-Won Lee and Won-Zin Oh

Korea Atomic Energy Research Institute

요 약

방사성 금속폐기물을 재활용함으로써 방사성 폐기물의 처분부피를 감축할 수 있을 뿐만 아니라, 자원활용의 극대화를 꾀할 수 있으며, 또한 방사성 폐기물의 감량으로 환경에 미치는 위해도를 최소화시킬 수 있다. 방사성 금속폐기물의 재활용은 여러 단계의 복잡한 공정을 거치면서 이루어지지만, 오염 방사능 물질을 제거하는 표면제염 공정이 핵심이며, 그 오염 특성 및 폐기물에 따라 물리적, 화학적 그리고 전기화학적 방법이 활용된다. 본 연구에서는 이러한 관점에서 표면제염기술의 특성을 고찰하였으며, 실제 방사성 금속폐기물을 이용해 SC 화학제염법 및 전해제염법으로 시험한 결과, 거의 자연 방사능 수준까지 제염시킬 수 있었다.

ABSTRACT

Recycling of radioactively contaminated metal wastes is very attractive to reduce the final disposal volume of the radioactive wastes, thereby maximizing the usage of natural resources and minimizing the detrimental effects of the radioactive wastes on the environment. In the recycling process, many complicated processes are involved. Among those processes the surface contamination removal techniques such as physical, chemical and electrochemical methods are the most critical and frequently applied in accordance with the contamination characteristics and the chemical compositions of the metal wastes. In this study, the sulfuric acid-cerium method and electrochemical methods were applied to remove the contaminated surface. The results showed the surface contamination could be lowered to the background level by those methods.

1. 서 론

원자력은 높은 에너지 효율과 청정 에너지로서 제한된 화석연료의 대체에너지 역할을 훌륭히 해오고 있다. 그럼에도 불구하고 필연적으로 발생되는 방사성 폐기물이 환경에 미치는 영향 때문에 그 활용성이 극대화되지 못하고 있는 실정이다. 원자력에너지의 환경 친화성 제고를 위해서는 방사성 폐기물에 대한 종합적인 대책을 강구하여 대 국민 신뢰도를 향상시키는 것이 매우 중요할 것이다.

방사성 폐기물 관리의 방향은 첫째로 위대한 성분을 안정화, 고정화시키고 부피를 축소시켜 제한된 공간에 밀폐한 후 처분관리하는 방법과 유용한 성분을 재활용하는 방법으로 생각할 수 있다. 이 중에서도 재활용 방법은 빈약한 부존자원의 활용성을 극대화하고, 환경에 위대한 폐기물의 방출량을 줄일 수 있는 보다 적극적인 처리방법이라 할 수 있다. 재활용이 가능한 폐기물로는 사용후 핵연료자체가 가장 경제성과 재활용의 과급효과가 크지만 핵물질이라는 민감한 문제를 내포하고 있어서 국내에서는 본격적인 추진이

어려운 실정이다. 따라서 가동 및 노후 원자력시설에서 발생하는 일반 고체폐기물이 재활용의 주 대상이 될 수 있다. 특히, 원자력의 역사가 깊어지면서 수명을 다한 시설이 생기고 부지활용 및 안전관리상 기존 시설을 철거해야 할 필요성이 제기되면서 엄청나게 발생할 고체폐기물의 재활용에 대한 관심이 세계적으로 고조되고 있다. 여기에는 주로 콘크리트 폐기물과 금속성 폐기물이 대상이 되는데 콘크리트 폐기물의 경우 양은 많으나 오염 및 비오염 폐기물을 분류할 경우, 오염 폐기물의 양은 많지 않으며 재활용의 부가가치가 높지 않아 필요성은 제기되고 있으면서도 아직 본격적으로 추진되고 있지 않다. 반면에 금속성 폐기물의 경우, 자원 재활용 및 처분안전성 향상에 큰 영향을 주는 것으로 평가되어 원자력 선진국가들을 중심으로 재활용 기술을 활발하게 개발하고 있다.¹⁾ 유럽 국가들에서는 소규모 노후 원자력시설에서 발생한 각종 금속폐기물을 재활용하는 연구와 경제성 평가를 통하여 적극적인 재활용을 모색하고 있으며, 각 국가에 맞는 재활용기준을 준비하고 있다.

미국에서는 군사용으로 활용되었던 많은 시설들이 냉전시대의 마감과 동시에 폐쇄 또는 철거되면서 1993년 말까지 약 40만 톤의 금속폐기물이 발생했고, 향후 해체가 본격화되면 약 2백만 톤에 달하는 엄청난 금속폐기물이 발생할 것으로 전망하고 있다.^{2,9)} 미국 에너지성에서는 이 엄청난 양의 금속폐기물을 관리하는 최선의 방안으로 재활용을 고려하고 있으며, 그 경제성을 확인하여 본격적인 재활용 체제를 구축하고 있다. 이는 이들 국가들이 현재 발생된 폐기물을 재활용할 경우 경제성이 있는 것으로 평가된 이유도 있지만, 향후 상용

원자력 발전소를 해체할 경우 발생할 엄청난 양의 폐기물에 대한 사전 대비 기술로도 활용될 수 있기 때문이다

방사성 금속폐기물을 재활용하기 위해서는 오염된 금속으로부터 방사성 물질을 제거하고 이를 재평가해야 하며, 또 이런 처리과정에서 발생하는 2차 폐기물을 안전하게 처리해야 하는 복잡한 과정을 거치게 된다. 이들 공정은 Fig. 1과 같이 발생된 폐기물을 재질별, 오염 특성별로 분류한 후 절단 가공하는 전처리 공정과, 분류된 방사성 금속폐기물의 표면오염물질을 제거하는 제염처리 공정, 그리고 제염시 발생한 2차 폐기물의 재생 또는 잔용 등의 처리공정과 제염된 금속폐기물의 오염 정도를 재 측정하여 일반 금속과 같이 시장에 방출할 수 있는지 여부를 평가하게 되는 후처리 공정으로 구성된다.⁷⁾

표면제염 후에 잔류 방사능 평가에서 제염이 미흡한 경우에는 용융제염을 적용하여 잔류된 산화성 및 휘발성 핵종을 제거하거나, 핵종을 균일하게 금속상에 분산시켜 원자력 시설내에서 제한적으로 재활용을 할 수도 있다. 재활용을 위한 가장 핵심적인 공정은 표면 오염도를 재활용 가능한 수준까지 낮추는 표면 제염공정이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 화학적제염 방법과 전해제염 방법에 의한 방사성 금속폐기물의 재활용 특성을 고찰하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

2.1. 방사성 금속폐기물의 오염 형태

방사성 금속폐기물의 오염 특성은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 부착, 집적 오염, 내부성상 부식산화막 중의 오염 및 모재 침투성 오염의 3가지 형태로 분류할 수 있다

부식산화막의 형태는 성장 산화막과 집적 산화막의 조성이 다소 차이는 있으나 크게 분류하면 철산화물(Fe_2O_3 ,

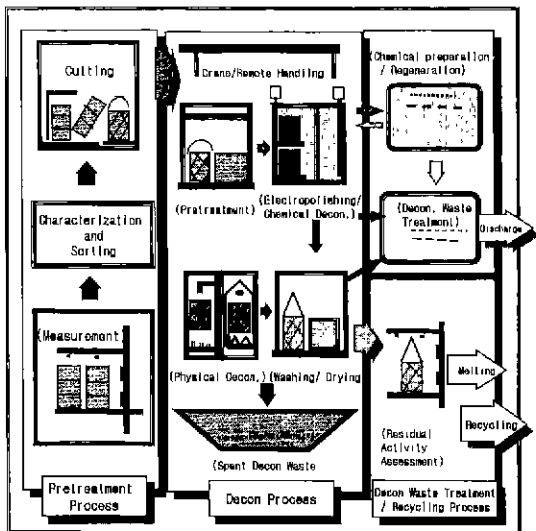


Fig. 1. Radioactive metal waste recycling process.

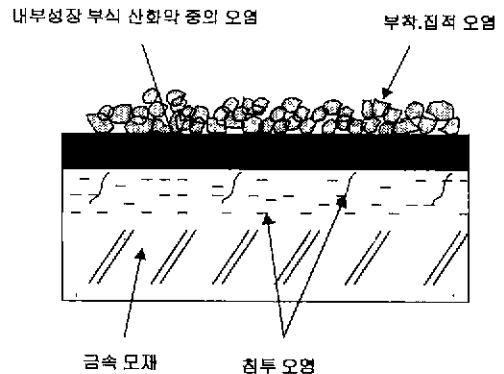


Fig. 2. Type of the radioactive contamination of metal.

Fe₃O₄), 철-크롬/철-니켈/니켈-크롬 산화물(FeCr₂O₄, Ni-Fe₃O₄, NiCr₂O₄) 등으로 분류할 수 있다. 부착, 집적 오염은 원자력시설의 계통수 중에 있던 crud가 재질에 부착된 것으로 아주 느슨한 형태로 오염되어 있다. 내부 성장부식 산화막중의 오염은 모재의 부식산화막 속으로 방사성 핵종이 침투하여 형성된 것으로 고착성 오염을 이루고 있다. 침투성 오염은 모재의 미세공을 통하여 핵종이 침투해서 형성된 것이다.

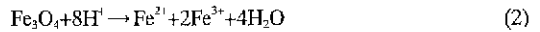
주로 표면제염은 금속표면의 부식산화막내 오염과 모재에 침투되어 있는 오염물질을 제거하는 것으로 경우에 따라 화학적, 전기화학적 및 물리적 방법이 이용되고 있다.

2.2. 화학적 제염기술

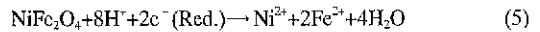
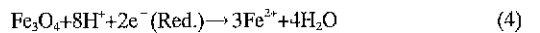
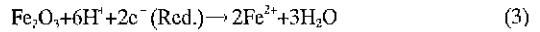
화학적 제염기술은 원자력시설의 가동중 제염기술로서 개발되기 시작하였으며, CAN-DECON, LOMI, CORD, NS-1, AP, NP 등은 상용화되어 널리 적용되고 있는 기술이다.⁸⁹⁾ 그러나 이런 기술들은 모재 재질의 손상이 없는 범위에서 금속표면의 부식 산화막만을 산화적 또는 환원적 방법으로 용해시키기 때문에 대개 방사성 금속폐기물을 재활용 수준까지 제염할 수 없다 그러나 재활용을 목적으로 개발된 대표적인 기술로는 SC(sulfuric acid-cerium) 제염법이 있다.¹⁰⁰⁾ 이 제염제는 강산과 강력한 산화성을 갖는 4개의 세리움을 이용하여 crud 및 모재를 용해시킨다. 화학제염에서 부식산화막과 모재를 용해시키는 가능한 반응은 단순 산용해, 환원적 용해

및 산화적 용해가 있으며 이들 반응식은 다음과 같다.

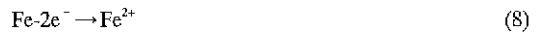
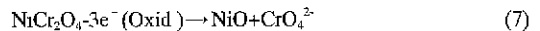
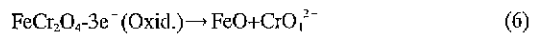
산용해 반응



환원적 용해반응



산화적 용해반응



재질의 손상이 문제가 되는 경우에는 부식 산화막의 환원 및 산화반응인 (3)-(7) 식이 진행되고, 재질의 손상이 문제되지 않는 오염금속 재활용을 위한 화학적 제염기술로 개발된 SC 제염기술은(1)-(2)식 및 (8)식에 의해 이루어진다. SC 제염용액과 전형적인 몇 가지 제염용액을 금속재질별 pH-potential diagram 상에 나타내면 Fig. 3와 같다

도표 상에 SC는 아주 높은 산화 포텐셜을 가지고 있어서 원자력시설의 대표적인 재질 구성 성분인 Fe, Cr, Ni 등을 모두 용해시키는 영역에 존재함을 알 수 있다. Fig. 4에 나타낸 바와 같이 SC 제염제에서 Ce(IV)는 금속을 산화 용해시키면서 자신은 Ce(III)으로 환원되는데 이는 전기화학적 방법으로 Ce(IV)로 재생이 가능하므로 계속 사용이 가능하게 된다

2.2. 전해제염기술

전해제염기술은 전기분해의 원리를 이용하며 제염 대상물을 양극으로 하여 (6)-(8)식과 같이 금속표면에 존재하는

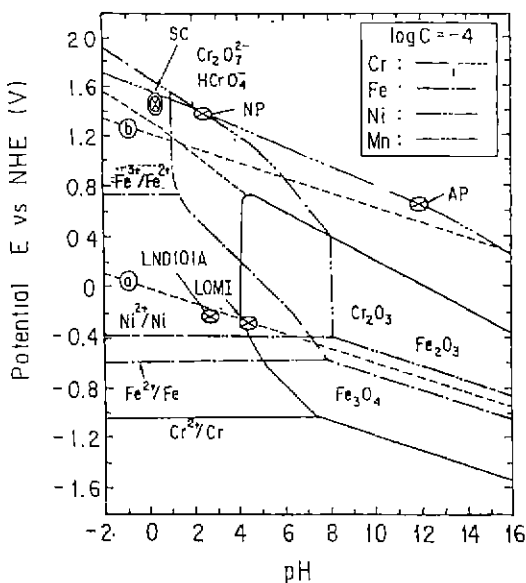


Fig. 3. Potential-pH equilibrium diagram for metals-water and typical decontamination reagents at 25°C.

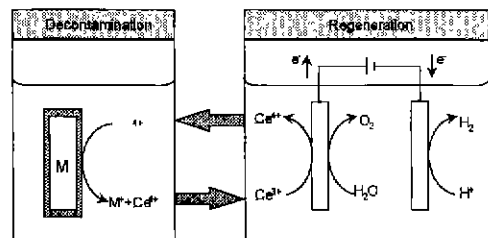


Fig. 4. Schematic diagram of the SC decontamination principles.

부식산화막이나 금속모재 표면을 산화적으로 용해시킴으로써 방사성 오염물질도 함께 제거시키는 방법이다. 양극과 음극사이의 전자 이동 경로를 제공해 주는 전해질의 종류는 크게 세가지로 분류 된다.

- 무기산 전해질 : 인산, 황산, 질산
- 유기산 전해질 : 아세트아세톤+염, 구연산, 옥살산 등
- 중성염 용액 · 황산나트륨, 질산나트륨

전해제염에서 전해질의 종류는 제염 성능과 2차 폐기물 발생량에 큰 영향을 주는 인자이다. 무기산 전해질의 경우는 강산의 경우가 많으며 산용해 반응과 산화적 반응에 의해 제염을 하게 된다. 전해 성능이 우수하나 2차 폐역처리가 어려운 단점이 있어 개선의 여지가 있는 것으로 평가되고 있다. 유기산 전해질의 경우 단독으로 적용하면 전기 전도성이 약하여 성능은 저하되지만 pH 안정성이 좋고 2차 폐기물 처리도 비교적 용이한 것으로 알려져 있다. 중성 전해질의 경우 양극에서는 산화 반응에 의해 모재 및 크롬산화물은 용해되지만 철 산화물의 용해 반응은 확실하지 않다. 다만 포텐셜을 높게 하면 Fe_2O_3 나, Fe_3O_4 의 철이온이 FeO_4^{2-} 형태로 산화용해될 가능성이 있는 것으로 보고되고 있다.¹¹⁻¹³⁾ 그러나 제염대상의 금속을 음극과 양극을 교대로 걸어 주어 산화와 환원을 병행하여 효율을 향상시키는 방법도 적용될 수 있을 것이다. 이와 같이 중성 전해질을 이용한 제염기술은 전해 성능이 어느 정도 보장되면서도 2차 폐역이 중성으로 발생되므로 처리가 용이하고 전해질의 반복적 사용이 가능하기 때문에 상당한 장점이 있는 것으로 보고되고 있지만 정확한 평가는 아직 이루어져 있지 않다.

전해제염 공정에 영향을 주는 공정 변수로는 전해질의 종류 외에도 전류 밀도, 전해액의 농도, 전해액의 pH, 온도 및 전해시간 등이 있다.

3. 실험방법

방사성 금속폐기물의 표면제염에 의한 재활용 가능성을 확인하기 위해 표면제염기술로서 강력한 산화력을 가지고 있고 전기화학적으로 재생하여 반복적인 사용이 가능한 SC 화학제염과 단순한 형태의 금속제염에 가장 용이한 전해제염을 수행하였다.

실험에 사용된 금속시편은 고리 원자력발전소 3호기의 1차 계통수와 접촉하는 안전주입계통 역지밸브의 disk arm을 5 cm 정도로 절단하여 사용하였다 Inconel 재질의 이 시편은 6,000~10,000 cps 정도의 오염도를 나타내었고, 내부성장 부식층의 고착성 오염과 집적오염의 형태를 갖는 시편이다. 화학제염제는 황산 1M 용액에 Ce^{4+} 이온(1M Al-

drich 사 제품의 $Ce(SO_4)_2$)을 50 mM 첨가하여 제조하였다.

600 cc의 제염용액을 hot plate 에 올려놓고 저으면서 온도를 80~90°C 까지 가열한 다음 시편을 투입하여 시간별로 잔류 방사능 변화를 측정하였다. 이 때 계측기는 NaI detector의 single channel analyzer를 이용하였다.

전해제염 실험에서, 전해질로는 기존의 전류효율 및 금속용해 실험을 통하여 결정된¹⁴⁾ 10% 황산과 80% 인산용액을 선정하였고, 전해제염시 중요한 파라미터인 전류밀도는 cyclic voltammetry와 금속 용해실험을 통하여 결정되었다. 분극특성 파악을 위하여 사용된 장비는 EG&G PAR 의 모델 273A Potentiostat 이었고, 음극 양극 모두 304 stainless steel을 사용하였다. Reference 전극은 전해질이 주로 sulfate 계통이어서 전극의 전위가 SHE 에 대하여 +0.68 V인 $Hg/HgSO_4$, $H_2SO_4(0.5M)$ 을 사용하였고 scan rate 는 0.5V/sec 이었다 분극특성 곡선으로 부터 선정된 여러 가지 전류밀도에서 금속시편 용해특성을 관찰하여 최종적으로 전류밀도를 선정하였다.

전해제염 공정은 침적 형태의 전해조를 사용하였고, 전극으로는 방사성 금속시편을 양극으로 하고 304 stainless steel을 음극으로 사용하였으며, 전해질 용액의 온도는 20°C로 하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 화학제염

Fig 5에는 SC 제염공정에서 시간에 따른 시편의 잔류 방사능과 제염계수(DF)를 나타낸 것이며, 여기에서 DF 는 다음과 같이 정의된다

$$DF = \frac{\text{초기 시편의 방사능}}{\text{제염후 잔류방사능}}$$

초기 금속시편의 방사능은 9,860 cps였으나 약 100분 후

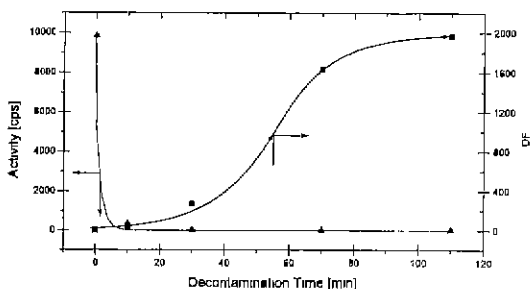


Fig. 5. Residual activity and DF changes during the SC decontamination.

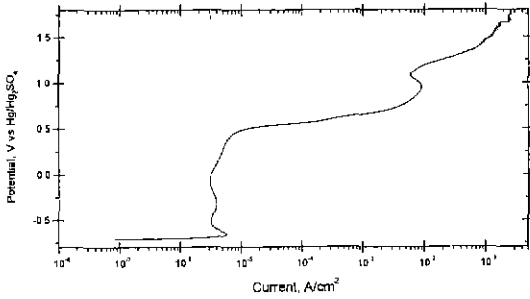


Fig. 6. Potentiodynamic polarization plot of 304 stainless steel in 10 wt% H₂SO₄ solution. scanning rate=0.5 mV/s.

에는 거의 자연 방사능 준위까지 제염되는 것을 보여주고 있다. 실제로 110분 후에는 자연 방사능 27 cps를 뺀 잔류 방사능이 5 cps였으며, 시편의 질량이 32.4 g임을 감안할 때 0.15 cps/g으로 생각할 수 있다. 이 기준은 IAEA 또는 OECD/NEA 등과 같은 국제기관의 일반 환경 방출 기준에 만족될 수 있는 수준이다. 따라서 화학제염 방법으로 오염 금속의 재활용이 가능할 것으로 보이나, 보다 정밀한 절대적 잔류 방사능을 정밀하게 측정해야 할 필요가 있을 것으로 사료된다.

4.2. 전해제염

4.2.1. 전류밀도의 결정

전해제염시 적절한 전류밀도 범위를 결정하기 위해 10% 황산 및 80% 인산 용액에서의 분극거동을 파악하였으며 그 결과를 Figs. 6~7에 나타내었다. 분극 곡선에서 보는 바와 같이 약 10⁻⁵~10⁻² 범위에서는 전류밀도가 변해도 potential 이 일정하였다. 이 범위에서는 전류의 효율이 좋을 것이며 다만 전류의 양에 비례하여 제염시간이 단축될 것이다. 10⁻² A/cm² 부근에서 금속표면에 passivation layer가 형성되면서 potential 이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 그 이후

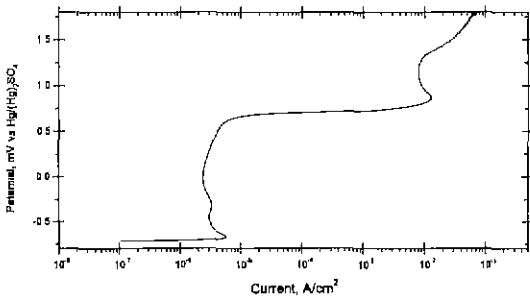


Fig. 7. Potentiodynamic polarization plot of 304 stainless steel in 80 wt% H₃PO₄ solution. scanning rate=0.5 mV/s

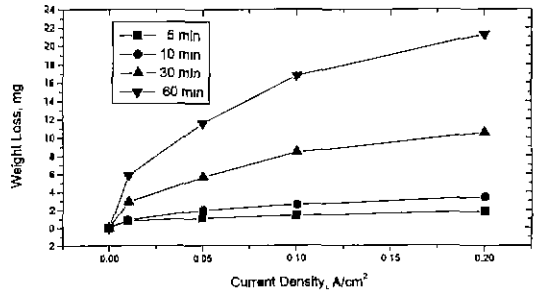


Fig. 8. Plot of weight loss vs. current density.

에는 용액내 부반응이 일어나 전류밀도에 따라 potential 이 증가하며 10⁻¹ 이상에서는 물의 가수분해 현상으로 fluctuation 현상을 보인다. 이 그림으로 보면 전해제염 조건은 10⁻¹ 이하가 적당할 것으로 보인다.

분극 곡선에서 확인한 전류밀도의 조건에서 실제 금속시편의 용해성능을 조사하였다. 전류 밀도를 0.01~0.2 A/cm² 까지 변화시켰으며 1시간 동안 주기적으로 시료의 질량변화를 관찰하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 금속 용해속도가 0.1 A/cm² 이상에서는 아주 완만하게 증가하므로 전류효율을 고려하면 전해제염은 0.05와 0.1 사이에서 이루어지는 것이 타당할 것으로 보인다.

Table 1은 전류밀도 변화에 따른 전류효율을 나타낸 것이다. 전류밀도의 변화와 전류효율의 변화율을 통하여 실제 제염 소요시간의 변화를 예측할 수 있다. 전류밀도가 0.01에서 0.05로 5배 증가하면 전류효율은 약 2.5배 감소하였으며 따라서 전해제염 시간은 2배 정도 단축될 수 있고, 전류밀도를 0.05에서 0.1로 높이는 경우에는 약 1.3배 단축되며 0.2로 높이는 경우는 1.2배 정도 단축될 것으로 보인다. 이 결과를 보면 효율적인 면에서는 0.05 A/cm²의 조건이 가장 유리할 것으로 사료된다.

4.2.2. 방사성 시편을 이용한 제염실험

전류밀도를 0.05 A/cm²로 하고 인산 및 황산 전해액에서의 제염거동을 비교하여 Fig. 9에 나타내었다. 방사성 시편은 고려 원자력발전소 3호기 1차 냉각 계통에서 인출한 역지밸브의 일부분으로 재질은 Inconel-600으로 되어 있다.

Table 1. Current efficiencies with the variation of current densities

Current density (A/cm ²)	0.01	0.05	0.1	0.2
Current efficiency (%)	27.6	11.8	8.1	5.2

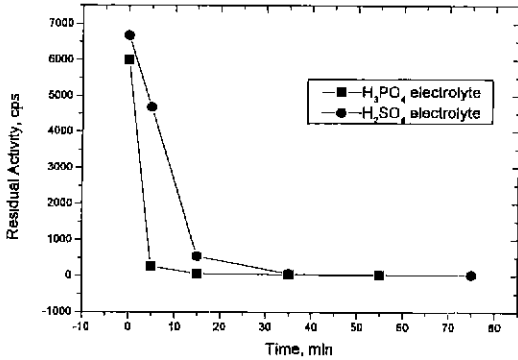


Fig. 9. Residual activity change during the electropolishing decontamination

시편의 방사능은 절단 부위에 따라 약간의 차이를 보였으나 6000~7000 cps(NaI detector) 범위에 있었으며 이때의 background 방사능이 26 cps 이었다. 인산 전해액에서의 전해제염시 시편의 초기 방사능이 약 6000 cps이었으나, 약 55분 후에는 28 cps로 낮아졌으며 시편의 단위질량당 분포는 0.06 cps/g 으로 선진국에서의 재활용기준 이하임을 확인하였다. 황산 전해액의 경우에도 거의 같은 제염 계수를 나타내었으나 초기 방사능 제거속도가 인산에 비해 다소 떨어지는 것으로 평가되었다. 강산 전해질용액에서 전해제염할 경우 거의 자연 방사능 준위까지 쉽게 낮출 수 있음을 확인하였으나, 기하학적 형상이 복잡한 경우에 대한 실험이 추가적으로 요구된다. 또한 2차적으로 발생하는 폐액이 핵종을 포함하는 고농도의 산용액이기 때문에 이에 대한 처리 방안도 확보되어야 할 것으로 판단되며, 전해질의 산도를 완화시키는 연구도 필요할 것으로 판단된다.

5. 결 론

방사성 금속폐기물 재활용을 위한 여러가지 표면제염 기술중 화학 및 전해제염 기술을 실제 방사성 오염시편에 적용, 그 제염성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 화학제염법에 의한 표면제염은 약 100분간의 처리로 방사능 세기를 선진국에서의 일반환경 방출기준 이하인 0.15 cps/g 까지 제염할 수 있었다.
2. 인산 및 황산 전해질과 스텐레스 음극을 이용한 전해제염에서 전류효율을 고려한 최적의 전류밀도는 0.05 A/cm²였다
3. 인산 및 황산 전해액을 이용한 전해제염에서 약 55분

간의 처리로 그 방사능 세기를 거의 자연방사능 수준인 0.06 cps/g까지 제염할 수 있었다.

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. Gerald P. Motl: "Beneficial Reuse of US DOE Radioactive Scrap Metal", Conf-950917 (1995).
3. J.L. May: "Engineering Study for a Melting, Casting, Rolling & Fabrication Facility for Recycled Contaminated Stainless Steel", WINCO-1189 (1994).
4. T.E. Bechtold: "Winco Metal Recycle Annual Report FY 1993", WINCO-1172 (1993).
5. K.J. Imrich: "Stainless Steel Recycle FY94 Progress Report", WSRC-TR-0527 (1994).
6. Theta Technologies Inc: "An Assessment and Evaluation for Recycle/Reuse of Contaminated Process & Metallurgical Equipment at the DOE Rocky Flats Plant-Building 865", DOE/HWP-139 (1993).
7. 오원진 외: "방사성 금속폐기물의 재활용기술 현황", KAERI/AR-474/97.
8. U.S. DOE "Decommissioning Handbook", DOE/EM-0142P (1994).
9. 오원진 외: "제염복구 및 재활용기술 개발", KAERI-NEMAC/RR-176/96.
10. T. Suwa. et al.: "Development of Chemical Decontamination Process with Sulfuric Acid-Cerium(IV) for Decommissioning: Single Step Process to Dissolve Chromium-Rich Oxides" J. Nucl. Sci. Tech., 23(7), p50 (1986).
11. Marcel Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, USA (1974).
12. T. Izumida et al.: "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).
13. K. Westerberg and T. Waltersten: "Eldecon-Electrochemical Decontamination in Low Temperature Neutral Electrolyte". International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 5. Vol.1, Bournemouth, UK Oct. 23-27, p191-195 (1989).