

## 원전 화학 제염폐액 처리를 위한 전해공정 개발

### Development of Electrolytic Radioactive Waste Treatment Process for Chemical Decontamination Solution

강덕원, 정용준, 성기방, 정근호  
한국전력공사 전력연구원

#### 요약

기존의 방사능 폐액처리에 사용된 이온교환수지의 시멘트 일체화물은 많은 처리비용을 요구하며 장시간의 안전성을 보장하기가 힘들다. 그리하여 현재는 고건전성용기(HIC)가 선호되고 있다. 이와 동시에, 많은 나라에서는 방사성 제염폐액의 부피저감과 고화대체를 위한 새로운 기술을 제안해오고 있다. 가능성을 보여주는 몇 가지 기술 중 ELOMIX와 같은 전해처리법은 유해한 화학약품을 사용하지 않고 안전한 작업환경에서 다른 오염물질을 배출하지 않는 환경친화적 청정공정으로써 장래가 매우 기대되는 기술이다. 이번 연구는 원자력발전소의 1차계통이나 부속품 등의 화학제염에서 발생하는 폐액을 저장하기 위한 새로운 전해처리기술을 개발하기 위해 수행되었다. 이 처리법의 가능성과 최적 운전조건 등을 조사하기 위하여 실험실용 장치를 제작하였다. 폐액처리를 위한 새로운 전해기술은 두가지 기술을 결합한 복합공정이다. 이 중 한가지는 막을 통해 방사능 금속이온만을 선택적으로 장치셀의 환원전극으로 이동시켜 금속형태나 금속수화물 침전으로 바꾸어 제거하기 위한 전기투석기술이며, 다른 하나는 폐액중에 남아있는 화학제염제인 옥살산을 이산화탄소로 산화분해 시키기 위한 전기분해기술이다. 이번 실험에서는 옥살산과 철(II) 이온이 포함되어 있는 모의 폐액을 사용하여 전해질의 pH, 처리시간, 외부전압 등의 운전조건을 최적화시켜 보았다.

#### Abstract

The cement monoliths for disposal of spent ion resin discharged from radwaste solution treatment is less cost-effective and not suitable for long-term storage, thus the HICs is eventually adopted as a alternative for solidification in cement and at the same time in many countries, new techniques have been proposed for volume reduction of radwaste and for alternative radwaste solidification. The electrolytic process, such as ELOMIX of techniques which show promise is to be expected as significant widespread technique in the future since electrolytic process is an environment-friendly and clean technology, bringing about waste treatment without toxic chemicals, hazardous condition, or producing a byproduct. This study has been carried out in order to develop a new electrolytic technology which reduce the waste sol, arising from chemical decontamination of NPP's sub-system or component. Lab-scale equipment was designed to study feasibility and optimum conditions of this process. New electrolytic technology for decontamination radwaste treatment is mutiple process which based on two different method. One is electrodialysis in which Radioactive metal ion transports selectively through the membrane to reduction compartment of equipment and then, removed by conversion to metal form or metal hydroxide precipitation. The other is electrolytic destruction of organic acids which oxidize residual toxic chemicals, oxalic acid to CO<sub>2</sub> gas at oxidation compartment. The parameters of electrolyte solution pH, treated time and applied electric potential etc were optimized in this experiment with artificial waste solution.

## I. 서론

원전의 제염작업 수행 후 발생하는 방사성폐액의 효과적 처리는 제염공정의 경제적 이득을 극대화시켜줄 뿐만 아니라 환경보호 측면에서도 깊이 고려되어야 한다. 제염시 발생하는 폐기물처리를 위해 여러나라에서 보편적으로 적용해오고 있는 방법은 이온교환수지를 이용하는 것이다<sup>(1)(2)</sup>. 이온교환수지를 이용하여 처리할 경우 제염시의 화학적 제어가 용이하고 액체 방사성폐기물의 생성을 피할 수 있으며 발생하는 폐기물의 안정성이 뛰어나다는 장점이 있는 반면, 발생하는 제염폐기물의 형태가 방사성물질과 결합된 이온교환수지로서 발생량의 대부분을 폐이온교환수지가 차지하여 다른 형태의 폐기물 보다 상대적으로 부피가 증가한다는 단점이 있다. 방사성을 띤 폐이온교환수지의 처리를 위해 1980년대까지는 시멘트로 고화시키는 방법을 사용하여 왔으나 일부 제염공정에서 발생된 폐액의 특성으로 인해 시멘트 고화에서 많은 문제점이 나타났으며<sup>(3)</sup> 시멘트로 고화된 폐수지를 대상으로 안정화 실험을 시행한 결과, 처분장에 매설되면 가루로 부서지거나 수지에 결합된 화학약품의 반응으로 인해 방사성 물질의 용출 가능성이 높은 것으로 나타나 이러한 형태로는 300년 동안의 안전성을 보장하기가 힘들다는 결론에 이르게 되었다<sup>(4)</sup>. 시멘트 고화체의 안정화 조건을 만족시키기 위해 시멘트 혼합시 낮은 비율의 폐기물을 혼합시켜 압축강도를 증진시키는 등의 방법<sup>(5)</sup>을 사용하였으나 폐기물의 부피와 처분비용의 증가를 초래하게 되어 최근에는 이러한 문제점에 대한 대안으로 고건전성용기(HIC:High Integrity Container)를 선호하게 되었다. 이와 아울러 이러한 문제점을 해결하고자 하는 방안으로 각국에서는 폐수지 폐기물의 부피저감과 고화법을 대신하기 위해 여러 가지 공정기술<sup>(6)(7)(8)</sup>을 개발하여 왔다. 일부 공정은 비용문제와 같은 상업성의 결여 또는 기술상의 문제점으로 인해 더 이상 진행되지 못하고 있지만 수지의 산분해 기술과 유리화 기술 같은 처리기술은 이미 상용화를 위한 시험이 진행중에 있다. 또한 독일 Siemens사의 CORD-UV 공정<sup>(9)</sup>은 제염 후 발생하는 폐액중 유기산 성분을 광분해함으로써 음이온교환수지의 발생량을 대폭적으로 줄인 기술로써 이미 실용화에 성공하여 풍부한 제염경험을 보유하고 있다. 이와는 반대로 WH사가 독점소유권을 가지고 있는 ELOMIX( Electro-chemical LOMI Ion-exchange process:제염폐액처리를 위한 전기화학적 이온교환)제염공정<sup>(10)(11)</sup>은 원자력발전소에서 사용된 화학 제염액으로부터 금속 방사성 물질만을 제거하여 양이온교환수지의 사용량을 저감하기 위해 개발된 일종의 전기화학적 분리기술로서 이 공정은 폐액속에 포함된 금속성 방사성 물질을 처리·처분이 용이도록 최소부피형태로 만들어 준다. 특히 위와 같은 전해공정은 대표적인 청정기술로 환경보호 측면에서 큰 장점을 가지고 있어 현재 화학물질의 재생, 각종 유출수 처리 와 공정수중의 유해물질과 중금속 제거 그리고 수질유지와 개선방안으로 많은 연구가 되고 있다. 현재 본 연구원에서 개발중에 있는 방사성 제염폐액 처리기술도 위와 같은 전기화학적 원리를 응용한 복합 전해처리방법으로 금속 방사성 물질의 처리 형태와 방법을 개선하여 단순화 시키고 전기적 산화분해에 의한 유기산 처리<sup>(12)</sup>도 동시에 수행함으로써 처리효과를 극대화시키고자 하였다. 이를 위해 실험실 규모의 장치를 제작하여 그 가능성을 살펴보고자 하였다.

## II. 실험

### 1. 시료

실험에서 사용한 제염폐액은 실제 원전의 원자로 냉각재 펌프(Reactor Coolant Pump: RCP)에 적용할 화학제염제를 기준으로 제조한 모의폐액이다.

◇실험에 사용할 모의제염폐액의 성분과 농도

제염제의 농도		$KMnO_4$	$H_2C_2O_4$	$Fe$
	%	0.06	0.3	
	ppm	600	3000	250
	M	0.0038	0.033	

◇제조법 (용액1 기준)

사용약품	$KMnO_4$	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	$Fe_2O_3$
질량량	0.6g	4.22g	0.36g
농도	0.0038M	0.0335M	0.00225M [ $Fe^{2+}$ ]=250ppm

2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 폐액처리를 위해 제작한 실험실용 전기화학 장치와 전해반응셀의 구조는 그림 1, 2에서와 같다.

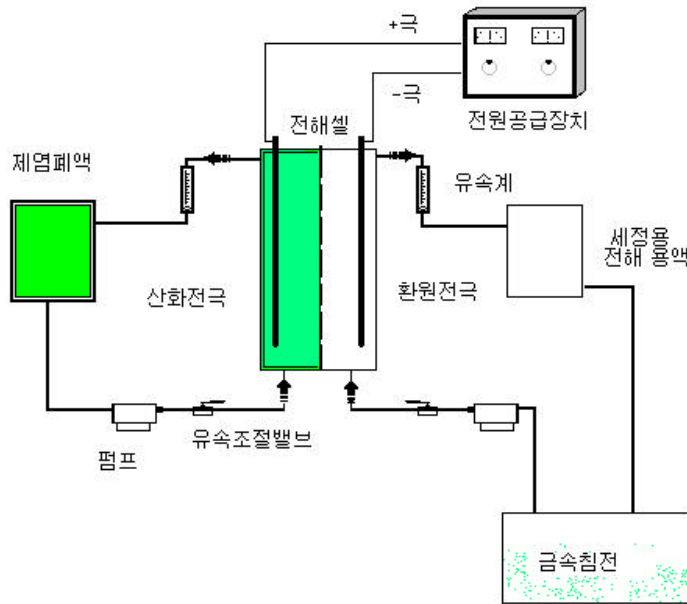


그림 1. 제염폐액의 전해처리를 위한 실험용 장치

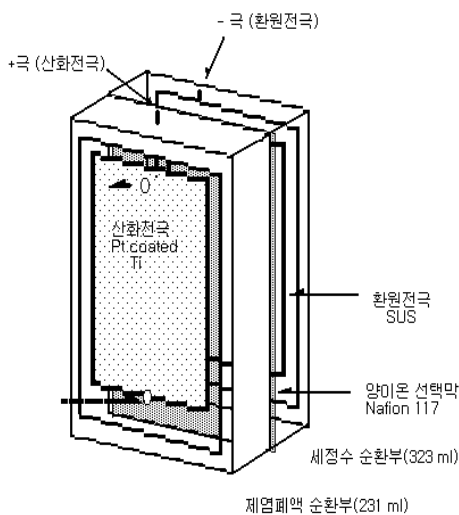


그림 2. 전해셀의 구조

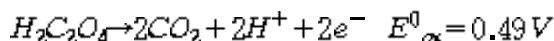
실험장치는 제염폐액이 순환되는 산화전극부, 제염폐액 속의 금속만을 모아 침전시킨 후 제거하는 환원전극부, 제염제의 산화분해반응과 막을 통한 금속이온의 선택적 분리반응이 일어나는 전해셀 그리고 전기공급장치로 구성되어있다. 재순환펌프는 화학용 마그네틱 펌프이며 유속조절을 위해 SUS재질의 볼밸브를 장착하였다. 전해셀에 일정전위의 전기를 공급하는 DC정류장치는 최대 30V까지 허용될 수 있다. 이때 전해셀을 통하여 흘러주는 전류는 반응중에 이동되는 화학종(주로 양이온)의 양에 비례하며 이는 외부전압에 의존하게 된다.

전해셀의 산화전극에서는 제염제인 옥살산의 분해반응이 일어나며

환원전극에서는 제염폐액에서 이동해 온 금속물질이 모이게 된다. 실제 제염폐액에서는 이 금속성분들이 대부분의 방사능을 지니게 된다. 즉, 방사능의 선택적 농축이 가능해진다. 폐액은 아래에서 위쪽방향으로 흐르게 하여 반응시 발생하는 기체제거를 용이하게 하였다. 최초의 전극재질은 양쪽 모두 SUS 계열의 합금을 사용하였으나 옥살산을 분해시키는 산화전극의 일부가 용해되어 녹아나오는 현상이 발생하여 최종적으로 배금 코팅된 티타늄 재질을 산화전극으로 채택하였다.

이는 다음에 주어진 값에서 보듯이 oxalic acid와 Fe의 전극전위를 비교하면 큰 차이가 없어 옥살산의 산화분해반응과 SUS 합금중의 철금속의 용해현상이 동시에 일어나기 때문인 것으로 여겨진다.

**옥살산의 분해**



**철의 용해**



환원전극에서는 수소기체가 발생되며 금속에서의 수소발생 과전압이 상대적으로 낮은 금속을 쓸 경우 반응효율을 증가시킬 수 있을 것으로 생각된다<sup>(3)</sup>. 셀의 중간부분은 Nafion 117이라는 양이온 선택성 투과막<sup>(4)</sup>을 사용하여 산화-환원반응이 서로 분리되어 일어날 수 있도록 하였다. 이렇게 설계함으로써 각각의 반응이 예측가능하게 되었고 운전의 안전성과 효율성도 높일 수 있었으며 최종 생성물의 분리를 용이하게 하여 환원전극측으로 분리된 철이온은 수산화나트륨을 사용하여 Fe(OH)<sub>2</sub>형태로 침전시켜 제거할 수 있었다.

### III 결과 및 고찰

#### 1. 제염폐액

실제 제염공정에서 사용되는 화학약품은 환원공정수와 산화공정수의 두 종류로 구분되나 환원공정수에서 발생하는 과량의 oxalic acid를 이용하여 산화공정 폐액을 처리하면 제염후 남은 KMnO<sub>4</sub>가 K<sup>+</sup>와 Mn<sup>2+</sup>로 완전분해되어 결국에는 환원공정 폐액과 같은 조성을 가지게 된다.

◇제염폐액의 조성

환원공정 폐액	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 금속이온(M <sup>n+</sup> ; 철이 70%이상)
산화공정 폐액	KMnO <sub>4</sub> 금속이온 → H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 으로 처리
최종 제염폐액	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 금속이온 산화공정폐액의 경우 금속이온중에 K <sup>+</sup> 와 Mn <sup>2+</sup> 가 포함됨

#### 2. 원리

본 제염폐액처리의 주요 특징은 전해장치를 이용하여 폐액중의 양이온(실제 제염에서 주된 방사능 원소)의 분리와 유기산 음이온의 분해를 동시에 수행할 수 있다는 것이다. 즉, 산화전극에서는 유기산 제염제(옥살산)의 전기화학적 분해를 그리고 환원전극에서는 금속이온의 분리가 일어나게 된다. 마지막으로 환원전극에서 분리된 금속성분은 약 pH 12 정도의 염기성 처리를 통해 수산화물로 침전되어 제거된다.

◇제염액의 전해처리

Anode(+): 산화전극	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → 2CO <sub>2</sub> (g)↑ + 2e <sup>-</sup> - E <sup>u</sup> <sub>Fe</sub> = 0.49V
Cathode(-): 환원전극	nHCl(전해질로 소량첨가) + M <sup>n+</sup> → n/2H <sub>2</sub> ↑ + M <sup>n+</sup> (Cl) <sub>n</sub>
침전처리	M <sup>n+</sup> + nOH <sup>-</sup> → M(OH) <sub>n</sub> ↓

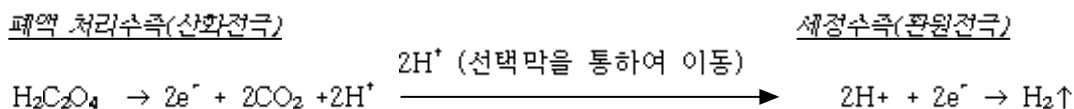
#### 3. 결과

반응에 도입될 환원전극부의 용액에 사용되는 전해질의 종류와 pH, 처리용액(제염폐액)과 세정용액(환원전극측의 전해질 용액)의 흐름속도, 장치에 적용되는 전위와 처리시간등을 조사하여 최적의 운전조건을 조사해보았다.

##### 가. 유기산 분해처리

##### 1) 세정수의 pH변화에 따른 처리효율

유기산의 분해만을 고려한다면 장치내에서의 반응은 다음과 같다.



여기서, 전류의 흐름은 산화전극에서 환원전극으로 이동하는 수소 양이온(H<sup>+</sup>)의 양에 의해 지배된다.

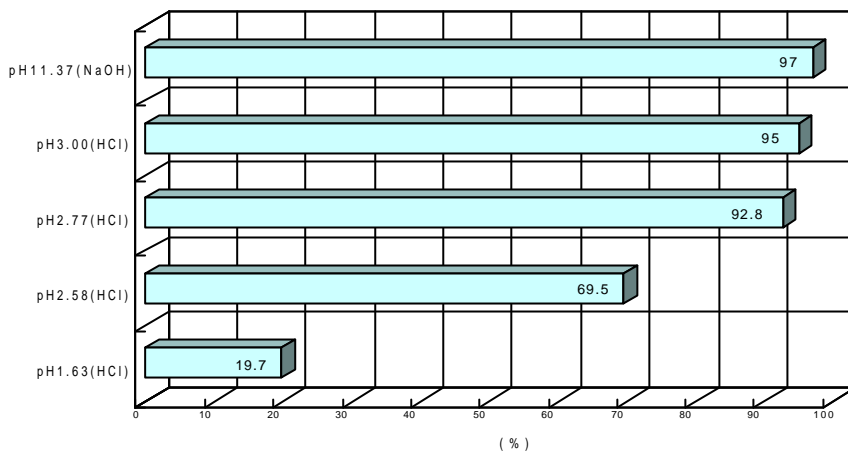


그림 3. pH에 따른 유기산 처리효율의 변화

이 경우 환원전극을 순환하는 전해질의 수소농도가 높다면 농도차에 의한 H<sup>+</sup>의 이동량이 감소하게 되어 반응효율이 낮아지게 된다. 그러나 환원전극을 순환하는 용액의 수소농도가 너무 낮을 경우에는 반응을 진행시키기 위해 비교적 높은 전위가 필요하게 되어 원하지 않는 반응이 일어날 수 있는 가능성이 높아지며 처리시간도 다소 증가하게 된다.

## 2) 전위에 따른 처리효율

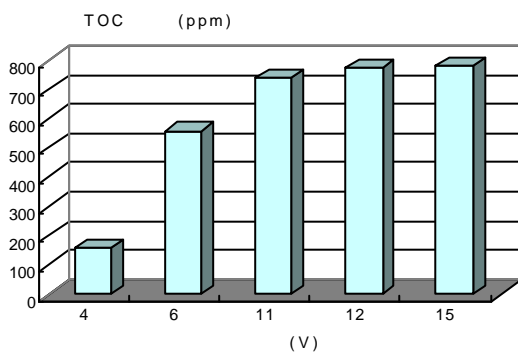


그림 4. 전압에 따른 처리효율의 변화  
(초기용액의 TOC 농도=800ppm)

장치에 흘려주는 전압을 높일수록 폐액 속의 유기산 제염제의 처리효율이 증가되며 처리시간은 단축되었다. 그러나 높은 전압에서는 산화전극의 용해로 인한 장치의 손상을 야기시킬 수 있기 때문에 최적전압의 선정에 각별한 주의가 요구된다. 또한 유기산과 금속이 혼합된 용액을 사용하는 경우에는 환원전극측으로 넘어간 금속이온이 전극표면에 석출되는<sup>(15)(16)(18)</sup> 현상이 나타나기도 하기 때문에 원하는 반응을 유도하기 위해서는 그에 상응하는 적정전압의 설정이 필요하다.

## 3) 처리시간

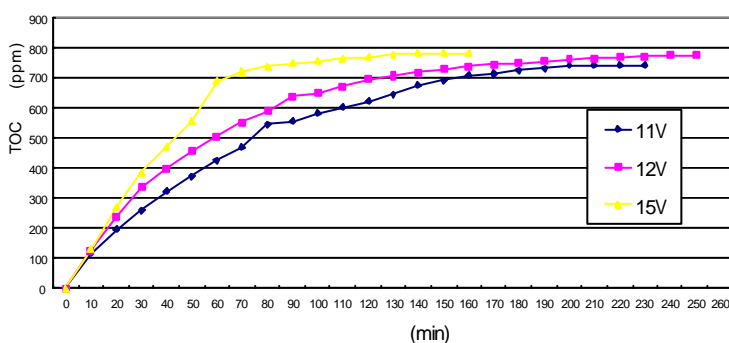


그림 5. 걸여준 시간에 따른 유기산의 분해  
(초기용액의 TOC 농도= 800ppm)

일반적으로 높은 전위를 사용할 때 처리시간을 단축할 수 있었으나 원하는 전기반응만을 선택적으로 유도하기 위해서는 전위값에 제약이 따르게 되므로 주의하여야 한다. 다소간의 차이가 있기는 하지만 11V ~ 15V사이의 전위를 걸여줄 경우 3시간안에 유기산 제염제의 90%가 분해제거됨을 알 수 있었다.

## 4) 처리유속

처리유속을 높여 줄수록 반응의 효율은 증가하나 지나치게 높은 유체흐름으로 인해 발생하는 거품은 전극반응에서의 반응 표면적을 감소

시키게 된다. 처리유속의 설정은 실험조건에 따라 달라지며 평균적으로 0.8~1.2L/min정도가 최적 유속으로 도출되었다.

#### 나. 금속이온의 전기화학적 분리

유기산 분해에서와 같은 최적실험 조건들에 대한 검토와 효율을 측정해본 결과, 현재의 실험장치 구조와 설계상의 문제로 인해 만족할 만한 효율을 얻지는 못했지만 처리효율의 향상 가능성은 충분히 있다고 판단된다. 차후의 실험에서는, 실험장치의 개선<sup>(17)</sup>과 이온교환수지를 함께 적용하는 실험을 수행할 예정이며 보다 뛰어난 효율을 도출할 수 있을 것으로 기대된다.

15V의 입력전위를 걸어서 6시간 동안 1.0L/min 유속으로 모의 제염폐액을 처리한 결과는 다음과 같다. 환원전극의 전해질 용액으로 분리된 금속이온은 염기성 처리를 통하여 수산화물형태로 침전시킨 후 제거가 가능하였다. 철(II)이온의 경우, 용해도곱상수를 기초로 이론적으로 계산하여 보면 용액의 pH를 12이상으로 조정한다면, ppt(1L용액 중  $1 \times 10^{-9}$ g)이하의 극미량까지도 제거가 가능하게 된다.

처리성분		처리전	처리후	염기성 침전처리후 (세정용액)
Fe <sup>2+</sup>	폐액(산화전극)	286ppm	42ppm	-
	세정용액* (환원전극)	검출한계이하	125ppm	검출한계이하
Oxalic Acid (제염약품)	폐액(산화전극)	1110ppm	108ppm	-
	세정용액* (환원전극)	바탕값	바탕값	-

세정용액\* (환원전극): 10<sup>-3</sup>M HCl

위의 실험결과에서 일부의 철이온은 환원전극판에서 직접 금속으로 석출하는 현상이 발생하여 전위값을 보다 낮추고 전해질의 조성을 조절하여야할 것으로 생각된다.

#### IV 결론

· 전기화학적 처리방법은 적용시킨 모의제염폐액으로부터 금속이온의 분리와 유기산 분해처리의 실험결과로 비추어 볼 때 추후의 실제 방사성 제염폐액을 사용한 실험에서도 제염폐액중에 함유되어 있는 금속성 이온물질과 방사성 핵종만의 선택적 분리제거가 가능할 것으로 여겨지며, 제염 후 잔존하는 유기산의 처리효율 또한 상당히 만족할만하여 폐기물 발생량 저감화 측면에서 일조를 할 것으로 기대된다.

· 제염폐액의 처리효율은 전위변화, pH조정 및 처리유속에 대해서도 크게 변화되고 있음을 알 수 있었으며 특히 사용전극의 재질선택과 제염장치의 구성과 설계에 따라 보다 향상된 결과를 얻을 수 있을 것으로 믿어진다.

결론적으로, 본 장치를 이용한 제염폐액의 처리기술은 위와 같은 변화인자들에 대한 최적조건을 설정하고 시스템 설계등에 각별한 주의를 기울인다면 매우 뛰어난 제염폐액 처리기술이 될 수 있을 것이며 상당한 폐기물 저감효과를 얻을 수 있을 것이다.

## References

1. Electric Power Research Institute, *Volume Reduction Technologies for Ion-Exchange Resins Arising From Full System Decontamination of Nuclear Power Reactors*. EPRI, NP-6917-SD, (1990)
2. Electric Power Research Institute, *Decontamination Waste Management* EPRI, NP-4240, (1985)
3. J.V.Bishop, *Solidification in Cement of Ion Exchange Resins From LOMI Decontaminations*. EPRI NP-6934, August 1990.
4. *Workshop on Cement Stabilization of Low-Level Radioactive Waste*. Conference Proceedings, U.S. Nuclear Regulatory Report NUREG/CP-0109, October 1989.
5. *Technical Position on Waste From (Revision 1)*. Low-Level Waste Management Branch, U.S. Nuclear Regulatory Commission, January 1991.
6. R.P. Denault, *Vitrification Technology for Low-Level Radioactive Waste*. Presentation 24, Proceedings: 5th Workshop on Chemical Decontamination, EPRI Report NPD/M&C/93-1, June 1993.
7. G. Strand, Molten Metal Technology, private communication, March 1997.
8. *Drop Tube Pyrolysis Ion Exchange Resin Processing - Technology Overview*. Brochure, Studsvik, Inc., February, 1997
9. H. Wille, H.-O. Bertholdt, *The CORD UV CONCEPT for decontamination and the application experience*. 7th Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Bournemouth (1996)
10. D. Bradbury and G.R. Elder, *Electrochemical Ion Exchange of LOMI Decontamination Solutions*. EPRI Report NP-7277, May 1991.
11. D. Bradbury et al, *Field Test of ELOMIX Radioactive Waste Treatment Process for Decontamination Solutions*. EPRI Report TR-101797, January 1993.
12. Electrosynthesis Company Inc., *Electrolytic Processes: present and future prospects*. EPRI Report TR-107022, December 1997.
13. 相澤益男, 井上 徹, *電気化学測定法*. 技報堂出版株式会社, p67.
14. Keith Scott, *Electrochemical Processes for Clean Technology*. The Royal Society of Chemistry (1995), p22.
15. BRENNER A. *Electrodeposition of alloys Principles and Practice Vol 2* Academic Press (1983)
16. VAGRAMYAN A.T. *Technology of Electrodeposition* Moscow 1959. Translated by A. Behr, Robert Draper Ltd, 1961.
17. Keith Scott, *Electrochemical Processes for Clean Technology*. The Royal Society of Chemistry (1995)
18. 강덕원, *중·저준위 방사성 폐기물 처리기술*. 한국전력공사 기술연구원 귀국보고서 88-H-9 5(1989)