

KAERI/RR-1905/98

최종보고서

621.4838
73938

GOVP 19917392

핵연료주기 폐기물 처리기술 개발

Technology Development for Nuclear Fuel Cycle Waste Treatment

유기성 폐기물 분해 처리기술 개발
Development of the Destruction Technology
for Radioactive Organic Solid Wastes

연구기관
한국원자력연구소

과학기술부

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀하

본 보고서를 “핵연료주기 폐기물 처리기술 개발에 관한 연구” 과제(세부 과제 “유기성폐기물 분해처리기술 개발에 관한 연구”)의 최종보고서로 제출합니다.

1999. 4.

주관연구기관명 : 한국원자력연구소

주관연구책임자 : 오 원 진

연 구 원 : 박 현 수, 이 근 우

최 왕 규, 송 기 찬

김 영 민, 문 제 권

정 증 현, 박 상 윤

심 준 보, 이 기 원

조 일 훈, 김 기 홍

이 재 원, 안 기 정

이 동 규, 남 혁

요 약 문

I. 제 목

유기성폐기물 분해처리 기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

1. 유기성폐기물 분해처리기술 개발

국내에서 독창적으로 개발하고 있는 경중수로연계 핵연료주기 기술 개발, SF 차세대 저장관리 기술개발 등 사용후핵연료 건식 처리 시 hot cell에서 발생하는 주요 폐기물은 사용후핵연료 분말 등으로 오염된 알파 폐기물 (PVC, 장갑, 의류, HEPA 필터 등)이며, 이것을 취급 및 처리가 용이한 액체폐기물로 변환하여 처리하는 Ag(II)에 의한 전기화학적 매개산화 (Mediated Electrochemical Oxidation, MEO) 공정을 유기성 알파폐기물 분해처리기술로 개발하고자 한다.

2. 방사성 금속폐기물 재활용기술 개발

TRIGA 등 국내 원자력시설의 해체 및 유지보수 시에 발생하는 방사성 금속폐기물을 재활용하는 기술을 개발하여 처분 부피의 감축과 빈약한 국내 부존자원의 활용을 극대화 하고자 한다. OECD/NEA 의 선진국에서도 원자력시설의 해체가 시작되면서 발생하는 방대한 양의 방사성 금속폐기물의 관리 문제가 중요한 현안으로 대두되고 있어서 방사성 금속폐기물을 재활용하는 기술을 공동으로 개발하고 있는 중요 기술이다.

3. 핵연료주기 고체폐기물 감용기술 개발

핵연료주기 기술개발에 있어 관련 공정으로부터 발생하는 핵연료주기 고체폐기물의 발생량 최소화 방안을 수립하는 것은 물론, 폐기물 취급, 저장,

수송 및 처분의 관점에서 고체폐기물의 부피를 상당히 감소시키거나 재활용할 수 있는 기술은 핵연료주기 기술개발의 성패를 좌우할 수 있는 중요한 요소가 된다. 따라서, 핵연료주기 고체폐기물의 감용 기술개발은 핵연료주기 기술개발의 일부로서 필히 타 관련 연구개발과 병행하여 수행되어야만 한다.

4. 알파폐기물 감용 및 재활용 시험장치 설계 및 제작

국내 실정에 적합한 알파폐기물 재활용 및 고체감용 기술 개념의 설정을 통해 도출된 알파폐기물 처리를 위한 복합적인 단위공정 실험장치를 제작/설치하고 유기성 알파폐기물 분해 및 분해화학제 재생에 관한 모의 실험을 통한 성능 평가를 수행하여 기술의 타당성을 검증함으로써, 핵연료주기 폐기물 감용 및 재활용 기술의 기반을 구축하는데 그 목적이 있다.

5. 핵연료주기 환경친화성 평가연구

사용후핵연료의 처리를 비롯한 후행핵연료주기 전략에 관한 기존의 연구들은 크게 사용후핵연료의 처리 및 처분방식에 따른 비용만을 평가하는 경제적 평가와 핵 확산 측면 등의 국제 정치적인 측면을 포함하여 대안들을 평가하는 종합적인 평가였다.

그러나 이러한 평가에서는 후행핵연료주기 대안에 따라 변화하는 방사성폐기물의 발생량과 흐름 그리고 이러한 방사성폐기물이 환경 및 인간에 미치는 영향 등이 상대적으로 소홀하게 다루어져 왔다. 현재 원자력 발전의 원활한 추진에 관건이 되는 것은 사용후핵연료를 포함한 방사성폐기물의 환경친화적인 처리문제라고 할 수 있다. 즉, 국민이 환경에 대해 많은 관심을 가지고 있으며, 이의 평가가 수용의 결정에 큰 영향을 미침을 감안하면 사용후핵연료의 처리문제는 단순히 경제적인 측면이 아닌 고준위방사성폐기물의 처리라는 환경문제의 시각에서 고려되어야 한다.

따라서 본 연구의 목적은 국내에서 적용 가능한 후행핵연료주기 전략을 대상으로 각각의 후보전략들이 가지는 환경친화성을 정량적으로 평가할 수 있는 방법론의 개발과 이를 통한 핵연료주기의 환경친화성 평가이다.

또한 이러한 환경친화성이 정치·사회적 측면에서의 평가에 어떤 영향을 주는지를 평가하는 방법의 개발도 포함된다.

아울러 국내에서 예상 가능한 핵주기 발생 폐기물의 재활용 및 재사용 시나리오 개발과 이에 따른 핵종별 잔류방사능 위해도 평가 및 data base 구축을 통한 종합적인 재활용 위해도 평가시스템의 개발을 병행하고 있다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

1. 유기성폐기물 분해처리기술 개발

가. 유기성폐기물 분해기술 개발

사용후핵연료 건식처리 시 발생하는 주요 폐기물인 사용후핵연료 분말 등으로 오염된 알파폐기물 (PVC, 장갑, 의류, HEPA 필터 등)을 전기화학적으로 전해조의 양극에서 생성되는 강한 산화제인 $Ag(II)$ 를 이용하여 분해 처리하는 연구를 수행하였다. 본 연구는 유기성 알파폐기물의 물리화학적 전처리 조건에 따라 MEO 공정의 효율을 시험하는 것과 각각의 폐기물에 대한 분해성능을 시험하여, MEO 공정의 최적 조업조건을 선정하는 것으로 대별하여 수행하였다.

또한 MEO 공정의 최적화에 관련한 공정의 한계전류밀도를 예측하기 위하여 매개산화제로써 $Ag(I)/Ag(II)$ 금속 이온쌍의 산화환원 거동을 Cyclic Voltammetry 방법으로 시험하여 그 특성을 조사하였다.

나. 분해화학제 회수 및 재생기술 개발

MEO 공정에서 발생하는 폐 화학제 중 고농도 질산과 고가의 Ag 를 재생하는 기술의 기본 특성을 연구하였다. 질산의 회수 및 재생 방법으로 증발 및 증류기술의 특성을 연구하였다. Ag 의 회수 및 재생기술로는 전기화학적 재생방법과 화학적 회수 및 재생 방법의 특성을 고찰하였다.

2. 방사성 금속폐기물 재활용기술 개발

방사성 금속폐기물의 재활용에 필요한 핵심기술들의 현황과 재활용

경제성을 분석하였다. 또한 이를 바탕으로 방사성 금속폐기물 재활용을 위한 공정개발 연구가 이루어 졌다.

3. 핵연료주기 고체폐기물 감용기술 개발

세계 각국의 방사성폐기물 분류 시스템과 핵연료주기 시설로부터 발생하는 방사성폐기물 발생량 및 특성을 분석하고, 국내의 방사성폐기물 관련 법규 및 기술 기준에 대해 상세한 조사 및 분석을 실시하였다. 이를 토대로 현재 국내에서 개발 중인 핵연료주기로부터 발생이 예상되는 폐기물을 특성별로 분류하고, 분류된 폐기물의 발생량을 산정 하였다. 또한 현재 원자력 선진국에서 널리 응용되고 있거나 개발 중인 고체폐기물 감용기술을 분석하고, 이를 토대로 국내 핵연료주기 고체폐기물 감용 처리에 응용할 수 있는 최적 감용기술을 선정하였으며, 이 기술을 이용한 최적 감용 공정 사전 개념 설계를 실시하는 연구가 이루어졌다.

4. 알파폐기물 감용 및 재활용 시험장치 설계 및 제작

핵연료주기 알파폐기물 감용 및 재활용공정 flowsheet 타당성 검증을 위한 시험장치를 설계/제작하였으며, 유기성폐기물 분해 및 분해화학제의 재생에 관한 성능평가 시험이 수행되었다.

5. 핵연료주기 환경친화성 평가연구

1차 년도에는 환경친화성을 정량적으로 평가할 수 있는 방법론 설정에 중점을 두었다. 방법론의 설정은 다음과 같은 단계를 거쳐 이루어졌다.

- 평가 대상 시나리오의 선정
- 시나리오를 평가할 환경친화성인자의 도출
- 환경친화성인자의 정량적 평가방법 개발
- 정치·사회적 평가인자의 도출 및 평가방법 개요

평가 대상 시나리오는 직접처분연료주기, 경중수로연계연료주기, 재활용 연료주기 등을 선정하였다. 환경친화성인자는 부지소요량, 방사선적 영향, 비방사선적 영향으로 분류되었으며, 각각에 대해 정량적 평가방법을 개발

하였다. 또한 정치·사회적 측면의 평가인자들로는 국민수용성과 핵비확산성을 포함하였으며, 이의 정량화 방법을 모색하였다.

아울러 핵연료주기 발생폐기물의 재활용 위해도 평가시스템의 개발을 위한 기초연구를 수행하였다.

IV. 연구개발결과

1. 유기성폐기물 분해처리기술 개발

가. 유기성폐기물 분해기술 개발

유기성 고체폐기물의 전처리 방식으로 유기물의 분쇄, 투입량의 증가 등을 통한 반응표면적의 증대, 고체폐기물의 화학적 용해 후 분해 및 플라스틱류와 같은 소수성 물질에 친수기를 도입함에 의한 친수성 물질로의 전환을 통해 Ag(II)를 사용하는 MEO 공정의 분해 및 전류효율을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 또한 Ag(II)를 사용하는 MEO 공정에 의한 유기성 알파폐기물 분해처리 시험을 수행하여 종이 wipes, 폴리프로필렌 방호복, 폴리에틸렌 장갑 및 Latex 고무장갑 등의 분해성능을 평가하였으며, 이를 통해 MEO 공정 조업조건으로 최적의 전류밀도, 질산농도 및 온도 범위 등을 결정하였다.

MEO에 의한 유기성폐기물의 분해 시, 주요 공정 인자인 한계전류밀도를 예측하기 위하여 고농도 질산용액 내의 Ag(I)/Ag(II) 금속이온쌍의 cyclic voltammogram에서 얻어진 양극반응 피크 전류에 대한 정보로부터 질산 농도와 온도의 함수로 나타내어지는 Ag(I) 이온의 확산계수에 대한 실험식을 도출하였다.

나. 분해화학제 회수 및 재생기술 개발

(1) 전해질 회수 및 재생기술개발

MEO 공정에서 전해질로 사용된 질산 폐액을 증발 방법으로 회수하는 특성을 연구하였다. 염을 함유한 질산용액의 새로운 기액 평형 모델을 제시하였고 실험적으로 검증하였다. 증발률이 25이하인 경우 이 모

델은 실제 기액 평형을 잘 예측하였으나 그 이상의 증발률에서는 공비점 내림 현상을 충분히 반영하지 못하여 오차가 증가하는 것을 알 수 있었다.

증발공정에서 회수한 질산용액을 농축하기 위하여 실험실 규모의 다단 증류탑을 모사하였다. 증발공정에서 발생하는 2.6M의 질산용액을 12 M로 농축하기 위한 증류탑 설계조건을 제시하였다. 단 효율이 70% 이상인 9개의 단과 환류비 0.25, 재비기 공급열량 2.7kW, 응축기 열량 0.4kW로 운전할 경우 시간당 1.03 kg의 12M 질산용액과 2.97 kg의 물을 얻을 수 있다.

(2) 산화제 회수 및 재생기술 개발

(가) 전기화학적 회수 및 재생기술 개발

질산용액 중에 포함된 Ag 성분의 전착회수 특성을 연구하였다. 질산의 농도가 3 M 이하인 경우 정전류 조건에서 전착에 의한 Ag의 회수율은 98 % 이었다. 그러나 5 M 이상의 질산용액에서는 질산 자체의 환원반응 및 전착된 Ag의 순간적인 용해반응으로 인하여 Ag의 회수가 불가능하였다. 정전압 조건에서는 3 M 질산과 0.1 M Ag(I) 이온이 포함된 용액에서 용액 중의 Ag(I) 이온을 5 ppm 이하까지 회수할 수 있었으며 이것은 초기 농도의 99.96%가 회수된 것으로써 정전류법 보다 효과적이었다.

(나) 화학적 회수 및 재생기술

MEO 공정에서 발생하는 폐기물중에 포함된 Ag 성분을 화학적으로 회수 및 재생하는 연구를 수행하였다. 질산 용액에 녹아 있는 Ag 이온은 HCl을 1% 과잉으로 반응시켰을 때 AgCl 침전으로 100% 회수할 수 있었다. AgCl 화합물은 pH가 12.8 ~13.0 범위에서 과산화수소를 이론적 반응 당량비보다 과잉으로 반응시킴으로서 순수한 Ag금속을 얻을 수 있었다.

2. 방사성 금속폐기물 재활용기술 개발

가. 방사성 금속폐기물 재활용기술 현황분석

(1) 방사성 금속폐기물 재활용을 위한 제염기술

제염은 방사성 금속폐기물의 재활용을 위한 전 단계의 필수기술

이며 다양한 방출형태의 오염금속을 재활용이 가능한 수준으로 제염하기 위해서는 표면제염과 용융 제염이 동시에 요구된다.

표면제염기술 중에서 가장 광범위하게 적용되고 있는 화학제염, 전해제염 및 물리제염 기술은 개발의 역사가 깊기 때문에 기본 공정은 충분히 연구되어왔다. 이 분야의 향후 과제는 표면제염기술의 충분한 성능 평가를 위한 Hot 시험 데이터의 축적과 2차 폐액의 발생측면을 고려한 새로운 화학조성 및 농도의 최적화 등이 단기적으로 필요하며 장기적으로는 원격조작을 이용한 현장제염 기술이나 레이저, 플라즈마 등과 같은 열 매체를 이용한 건식 제염기술 등의 개발이 필요할 것으로 평가된다.

용융 제염기술은 재래의 금속 용융기술과 화학적 분리를 혼합한 기술로 고온에서 방사성 핵종의 휘발성, 산화특성 등을 이용한다. 이 분야에서는 용융에 의해 쉽게 분리되지 않는 Co-60 과 같은 방사성 핵종을 분리하는 기술의 개발과 배기체 처리효율을 향상시키는 것이 향후 해결해야 할 과제로 보인다.

(2) 제염폐기물 처리기술

제염 후 발생하는 2차 폐기물은 고농도 화학제와 금속이온을 포함하고 있고 제염 공정에 따라 화학 조성도 달라지기 때문에 여러 가지 방법이 고려될 수 있으며, 여기에는 화학침전법, 추출법, 흡착 및 이온교환법, 전착법, 막분리법, 증발 농축법 등이 있다.

대부분 이온교환 및 흡착반응기구가 함께 이루어지는 화학침전법은 다량의 폐 슬러지를 발생시키는 단점이 있음에도 불구하고 폐액의 전처리 등에 필요한 기술로 평가된다. 이 분야에서 추가로 연구 개발해야 할 과제로는 기계적 분리장치의 개선이나, 폐액특성에 따른 화학적 침전제의 개발 등이 필요할 것으로 평가된다.

고농도의 금속이온 폐액의 분리에 효과적인 액액 추출법에 있어서는 특정 금속이온에 선택적으로 용해가 잘되는 추출제의 선정 및 추가 개발이 있어야 다양한 금속이온의 회수에 효과적으로 적용될 수 있을 것이다. 이

와 아울러 상업적 적용의 효율성을 높이기 위해서는 다중의 증공사막과 같이 기존의 추출 장치 성능을 향상시키는 것도 향후 중요한 과제중의 하나로 보인다.

흡착 및 이온교환 방법은 공정이 단순하면서도 다양한 성능을 나타낼 수 있어서 가장 널리 활용되어온 기술의 하나이다. 핵종 및 금속이온 농도가 높지 않은 폐액의 경우에는 고성능의 흡착 및 이온교환 매질이 상용화되어 널리 활용되고 있다. 반면에 금속이온이 다성분이고 농도가 높을 경우에는 공정의 효율 상 특정 금속이온 또는 핵종만을 선택적으로 분리해야 하므로 선택적으로 흡착 또는 착화물을 형성할 수 있는 흡착제가 요구된다. 이 분야의 향후 동향은 여러 가지 특징적으로 장점을 갖는 유무기 재료를 복합화 하는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 이와 아울러 흡착속도와 안정성이 뛰어나나 금속이온 흡착능이 약한 ACF 와 같은 신소재에 전기적 포텐셜을 가해주는 전기흡착 방법도 연구할 충분한 가치가 있는 것으로 평가된다.

전착법에 의한 금속의 회수 및 제거는 금속이온의 농도가 높을 때 효과적인 공정으로 알려져 있다. 그러나 높은 표면적을 갖는 전극을 사용하는 시스템의 개발을 통하여 희박 용액으로부터 금속 회수의 효율을 높이는 연구가 추가로 요구된다.

일반 산업에서 금속을 회수하는데 가장 일반적으로 사용하는 방법중의 하나가 전기투석, 삼투 및 역삼투법 등과 같은 막분리 기술이다.

그 중에서도 선택성 이온교환막을 사용한 전기투석은 고농도 인산전해액을 사용하는 전해제염 폐액의 처리 (일반적으로 막분리 공정으로는 재생하기 어려움)를 제외한 제염폐액의 재생 및 재활용을 위한 공정으로 적용이 가능할 것으로 보이나 단독으로 적용할 경우 분리효율의 개선을 위한 추가 연구가 필요할 것으로 평가된다.

증발공정에 대한 현재의 연구방향은 증발기 운전에 있어서 가장 큰 경비 절감요소인 에너지 소모를 최소화하는 것과 고체함유 시 증발도를 증

진시키는 것이다.

(3) 잔류 방사능 평가기술

국제 기관에서는 방사성 폐기물 재활용 특히 금속 폐기물의 재활용을 위한 규제제의 준위(clearance level) 기준을 정비해왔다. 그리고 각종 원자력시설의 해체사업이 활발히 진행되고 있는 나라에서는 이러한 기준을 설정하여 활용하는 경우가 많다.

국내에서는 고리 원전 1호기 증기발생기의 교체와 같이 원전 가동중에 많은 금속 폐기물이 발생하고 있으며, TRIGA 시설의 해체가 진행되고 있고 또한 향후 원전 해체시 발생될 방대한양의 금속폐기물의 재활용을 위해서는 우리 나라의 실정에 맞을 뿐만아니라 ICRP, IAEA, OECD/NEA 혹은 CEC등에서 권고하는 기준에 저촉되지 않는 방출 기준의 설정과 재활용성을 정확하게 평가하기 위한 저준위 방사능 측정기술 등을 확보하는 것이 필수적이다.

나. 방사성 금속폐기물 재활용공정 개발

(1) 재활용을 위한 표면제염 공정개발

(가) 화학제염 공정

Cyclic voltammetry 방법으로 SC(Sulfuric acid - Cerium) 제염용액의 주요 성분인 Ce^{3+}/Ce^{4+} 이온쌍의 산화환원 특성을 분석하였다. Ce^{3+} 이온의 전달계수(β), 확산계수($D_{Ce^{3+}}$) 및 비균일속도상수(k^o) 등을 구하였다. 이 값들은 SC 제염제의 주성분인 Ce^{4+} 이온의 제조 및 재생특성 등을 예측하는데 중요한 자료로 활용될 것이다.

(나) 전기화학적 제염공정

80 % 인산 및 10 % 황산용액을 전해액으로 금속시편의 용해실험과 방사성 시편의 제염실험을 하였다. 전해제염시의 전류밀도는 0.05 ~ 0.1 의 범위가 적당하였으며 금속용해시 전류밀도와 전해시간을 고려하면 $0.05 A/cm^2$ 이 적당하였다.

중성염 전해질로는 1 M Na₂SO₄ 용액이 적당하였고 탄소강 및 스테인레스강 모두 0.1 ~ 0.5 A/cm²의 전류밀도에서 transpassive 용해가 효과적이었다. 이 범위에서 스테인레스강의 무게감량이 탄소강 보다 3 ~ 8 배 큰 것으로 나타났다. Na₂SO₄ 용액을 사용할 경우 기존의 강산 전해질과는 달리 pitting 등의 국부 부식이 없었고 제염후 재오염 현상을 방지할 수 있음을 확인하였다. 이 결과는 방사성 금속폐기물의 재활용을 위한 전기화학적 제염에 활용될 수 있을 것이다.

(2) 제염폐기물 처리공정 개발

제염폐액중 금속이온을 포함한 방사성 핵종의 전기흡착 특성을 파악하였다. 회전원판 전극을 이용한 실험에서 전기 이중층 charge에 의한 전기흡착만이 작용하는 전위창의 범위는 -0.4 ~ +0.4 V(vs. SCE)이었다. ACF 전극을 음극으로 하여 Co 이온의 흡착이 잘됨을 알 수 있었고 흡착된 Co 이온은 양의 정전류 가용에 의해 24시간 이내에 모두 탈착시킬 수 있음을 확인하였다. 전기 탈착에 의해 재생된 ACF 전극의 금속양이온에 대한 흡착거동은 재생시키지 않은 원래의 ACF 전극의 흡착거동과 유사하여 전기흡착 공정의 재생성을 확인할 수 있었다. 이 결과는 방사성 핵종 및 중금속이온을 포함한 제염폐액의 재생기술 개발에 활용될 수 있을 것이다.

(3) 방사성 금속폐기물의 재활용을 위한 표면제염기술 Hot 실증

TRIGA 시설해체 금속폐기물 및 원전 금속폐기물을 대상으로 표면제염 기술의 성능을 평가하였다. 화학제염기술로서 SC 제염기술은 형상이 복잡한 경우에도 금속폐기물의 표면 오염도를 자연 방사선 준위까지 제염시킬 수 있었다. 그러나 세리움 이온 농도와 금속표면적의 비율이 0.7 이상을 유지해야 하며 연속 운전을 위해서는 세리움 이온의 전기화학적 재생공정이 요구되었다. 중성전해질로서 Na₂SO₄ 용액을 이용한 제염에서는 전류 밀도가 0.15 ~ 0.3A/cm² 일 때 적당하였으며 60분 이내에 고착성 오염의 원전폐기물을 계측 하한치까지 제염할 수 있었다. 건식의 블라스팅 제염기술은 느슨한 부착성 오염뿐만 아니라 단단한 고착성 오염에도

효과적으로 적용될 수 있음을 알 수 있었으나, 연마재에 의한 재오염 문제를 해결하기 위해 연마 후 초음파 세정이 요구되었다.

이 연구 결과는 TRIGA 시설 해체금속 및 원전 발생 금속폐기물의 재활용을 위한 표면제염에 활용될 수 있을 것이다.

3. 핵연료주기 고체폐기물 감용 기술

세계 여러 원자력 국가의 방사성폐기물 분류 및 핵연료주기 폐기물 발생량 등을 조사 분석하였다. 또한 세계적으로 널리 적용되고 있는 고체 폐기물 감용기술 및 개발 중인 기술에 대해 기술 분석을 하였으며, 국내 관련 법규 및 기술 기준도 정리하였다. 이를 토대로 분석한 결과, 향후 국내의 핵연료주기 시설로부터 발생될 방사성폐기물 중 가장 많은 부피를 차지할 것으로 예상되는 고체폐기물의 감용기술로서 시멘트 고화, 초고압 압축, 그리고 전기화학적 용해 기술을 채택하였으며, 예상 발생량 산정 및 감용 공정 사전 개념 설계를 실시하였다.

사용후핵연료 피복관의 감용을 위한 전처리로 전기화학적 제염 실험을 수행하였으며, 피복관의 알파 방사성 핵종은 거의 제거가 가능하였으나, 베타/감마 방사능을 감소시켜 이 피복관을 저준위 폐기물화 하여 천층처분 하는 것은 불가능함을 알 수 있었다. 또한, 전기화학적 피복관 제염 공정에 있어 여러 가지 공정 변수에 대한 공정 효율을 실험을 통하여 분석하였다.

현재 국내에서도 핵연료주기 정책 연구 및 기술 대안에 대한 연구가 진척되어 가고 있고, 이를 바탕으로 2000년대 초에는 핵연료주기 관련 정책 결정이 이루어질 전망이다. 따라서, 향후의 본격적인 핵연료주기 시설 운영으로부터 발생되는 다량의 고체폐기물을 감용 처리하기 위해 좀더 심도 있는 기반 연구 및 실증 시험 등이 지속적으로 수행되어야 할 것이다.

4. 알파폐기물 감용 및 재활용 시험장치 설계 및 제작

국내 실정에 적합하도록 도출된 핵연료주기 알파폐기물의 감용 및 재활용 공정에 대한 개념 및 단위공정을 반영함과 아울러 종합공정 flowsheet

타당성 검증을 위한 알파폐기물 감용 및 재활용공정 시험장치를 설계/제작하였으며, 유기성폐기물의 분해처리 공정의 타당성을 검증하였다.

5. 핵연료주기 환경친화성 평가연구

본 연구의 결과로 국내에 적용 가능한 후행핵연료주기 후보전략의 선정과 환경친화성을 정량적으로 평가할 수 있는 방법론이 설정되었다. 또한 핵연료주기의 평가에서 정치·사회적 영향의 중요성을 확인하고, 이를 정량화할 방법론이 탐색되었다.

재활용 위해도 평가시스템의 개발에 관련해서는 핵연료주기 공정에서 발생하는 방사성폐기물 중 재활용이 가능할 것으로 예상되는 폐기물에 대한 방사선적 특성을 분석하였으며, 이를 통하여 잔류방사능 위해도 평가에 적용할 평가 대상 기준 핵종을 선정하였다. 또한, 이러한 재활용 예상 폐기물의 재활용 경로를 설정하고, 이에 따른 다양한 경로별 피폭선량 평가 방법론을 도출하였다.

V. 연구개발결과의 활용계획

1. 유기성폐기물 분해처리 기술

국내에서 독창적으로 개발하고 있는 경중수로연계 핵연료주기, 사용후핵연료 차세대 저장 등 사용후핵연료 건식처리 시 발생하는 사용후핵연료 분말 등으로 오염된 고준위 알파폐기물 처리를 위한 시설의 설계, 건설 및 운영기술로 활용될 수 있다. 또한 이와 관련된 국내 기술의 첨단화를 통해 후행핵연료주기 기술자립에 기여하며, 유해한 산업폐기물 및 폭발성 물질의 분해처리에도 이용이 가능하다.

2. 방사성 금속폐기물 재활용기술

처분관리가 어려운 방사성 금속폐기물의 재활용기술은 현재 해체가 진행되고 있는 TRIGA 시설에서 발생하는 금속폐기물을 재활용하는 기술

로 활용이 가능하다. 또한 향후 원전이 해체될 경우 발생할 엄청난 양의 금속폐기물의 재활용 기술로도 활용성이 큰 기술이다.

3. 핵연료주기 고체폐기물 감용 기술

본 연구는 후행핵연료주기 연구개발에 있어서는 대부분의 연구개발 업무와 관련되어 필수적이라 할 수 있다. 따라서, 이와 관련된 연구개발 결과는 곧바로 타 핵연료주기 연구개발 업무에 직접적으로 응용될 수 있다.

4. 알파폐기물 감용 및 재활용 시험장치 설계 및 제작

본 시험장치의 설계/제작 경험을 기타의 장치에도 활용할 수 있으며, 제작된 시험장치는 차후 상용화를 위한 scale-up 자료를 생산하는 설비로도 활용이 가능하다.

5. 핵연료주기 환경친화성 평가연구

핵연료주기 환경친화성 평가연구를 통해 개발된 방법론은 다음과 같이 활용될 수 있을 것이다.

- 핵연료주기 환경친화성 평가를 위한 환경적 인자의 정량화
- 핵연료주기의 정치·사회적 평가를 위한 정성적 인자의 정량화

이를 바탕으로 계속 연구가 진행된다면 다음과 같은 심도 있는 활용이 가능할 것이다.

- 환경친화성에 중점을 둔 후행핵연료주기 평가 및 전략수립의 도구
- 핵연료주기 및 원자력 정책개발에 기초자료 제공
- 타 발전원과의 환경영향 비교
- 각종 산업시설 수용성의 비용화
- 국제사회에서 핵투명성 제고를 위한 핵비확산성 계수의 활용

여 백

S U M M A R Y

I. Project Title

Development of the Destruction Technology for Radioactive Organic Solid Wastes

II. Objective and Importance of the Project

1. Organic Waste Decomposition Treatment Technology Development

This study aims at development of the mediated electrochemical oxidation (MEO) process by using electrogenerated Ag(II) as a destruction technology for the treatment of alpha contaminated organic solid wastes such as gloves, clothes, plastics, etc., which will be generated from the course of R&D projects on the dry processing of spent fuel such as DUPIC (Direct Use of PWR spent fuel In CANDU) and advanced spent fuel management process which are unique in Korea.

2. Radioactive Metal Waste Recycling Technology Development

The purpose of the study is to develop a technology of recycling the radioactive metal wastes which arise from decommissioning of TRIGA research reactor and from other nuclear facility operation, thereby to maximize the utility of poor natural resources of Korea.

A radioactive metal waste recycling technology is becoming very important even in the advanced countries of OECD/NEA as the nuclear facility decommissioning, which generates large volumes of radioactive metal wastes, becomes impending issue around the world.

3. Volume Reduction Technology for Nuclear Fuel Cycle Solid Wastes

It has been the very important issues in most nuclear countries to set up the waste minimization strategy from the nuclear fuel cycle. Especially, the volume reduction and reuse technologies for the radioactive solid wastes have been the very essential factors for the successful technology development pertaining to the waste treatment, handling, storage, transportation and disposal. Therefore, the volume reduction technology development for solid wastes should be carried out in parallel with the related research and development items for the successful evaluation of the future nuclear fuel cycle.

4. Design and Fabrication of the Test Equipment for Reduction and Reuse of Alpha Contaminated Wastes

This study aims at design and fabrication of a test equipment consisting of several unit processes reflected through the establishment of the technical concept suitable for domestic circumstances on the solid waste reduction and the reuse of alpha wastes, and verification of the technological feasibility through the demonstration on the MEO of surrogate organic solid wastes and the recovery of the chemicals used in the MEO process.

5. Evaluation on Environmental Compatibility of Nuclear Fuel Cycle

Various studies were performed for the evaluation of the nuclear fuel cycle including the treatment of spent fuel. They covered from the economic evaluations dealing with only the cost of treatment and disposal of spent fuel to integrated ones including socio-political as well as economic factor.

However, previous studies ignored the potential impact of fuel cycle

on the environment and human being. The obstacle to active promotion of nuclear program is the problem of environmentally sound treatment and disposal of radioactive waste and nuclear fuel. Considering the public's increased concerns on the environment, it is necessary to approach the problem of treatment and disposal with the environmental perspective.

The purpose of this study is to develop methodologies for quantifying environmental and socio-political factors involved with nuclearfuel cycle and the factors. Moreover, methodologies for developing practical radiological health risk assessment code system will be developed by which the assessment could be achieved for the recycling and reuse of scrap materials containing residual radioactive contamination.

III. Scope and Contents of the Projects

1. Organic Waste Decomposition Treatment Technology Development

A. Technology Development on the Destruction of Organic Solid Waste

A study on the MEO process by using electrogenerated Ag(II) as a strong oxidant has been carried out to develop the destruction technology for the treatment of alpha contaminated organic solid wastes such as gloves, clothes, and plastics. This study was performed on the evaluation of MEO process efficiency according to the physical and chemical pretreatment of the organic wastes, and the establishment of optimum operating conditions of MEO process by examining the destruction performances of the organic wastes.

In order to estimate the limiting current density of the MEO process in relation to the optimization of the MEO process, the redox characteristics of Ag(I)/Ag(II) couple as a mediated oxidant were investigated with cyclic voltammetry.

B. Technology Development on the Recovery and Regeneration of Spent Chemicals from MEO Process

Studied were basic characteristics on the regeneration of the spent chemicals from MEO process. A evaporation and a distillation processes were examined as a methods to regenerate the spent nitric acid solution which was used as an electrolyte solution of the MEO process. An electrochemical and a chemical regeneration methods were also examined to recover the spent silver ion which was used as an oxidation reagent in the MEO process.

2. Radioactive Metal Waste Recycling Technology Development

Analysed are the important technologies and the economics for recycling of the radioactive metal wastes which are generated from the nuclear facility operation and decommissioning. Based on the assessment, a process development for radioactive metal waste recycling was performed.

3. Volume Reduction Technology for Nuclear Fuel Cycle Solid Wastes

Waste classification systems and the data on the arisings and characteristics of radioactive wastes generated from the nuclear fuel cycle in many countries are reviewed and analysed. Detailed survey and analysis on the domestic laws and technical standards related to the radioactive wastes are also performed. Based on these works, the wastes from the nuclear fuel cycle under development are classified according to their characteristics, and annual arisings of these wastes

are estimated. And also, the in-depth analyses on the volume reduction technologies, which are widely implemented and under development in many countries, are carried out. Base on these works, optimum ones for the foreseeable domestic nuclear fuel cycle are chosen, and the optimum volume reduction processes are developed through the preliminary conceptual design.

4. Design and Fabrication of the Test Equipment for Reduction and Reuse of Alpha Contaminated Wastes

Design and fabrication of the test equipment was carried out to verify the technological feasibility. The performance test on the MEO of surrogate organic solid wastes and the recovery of the chemicals used in the MEO process was demonstrated.

5. Evaluation on Environmental Compatibility of Nuclear Fuel Cycle

In the first year, the study is focused on the development of methodologies for defining and quantifying the environmental friendliness along with the following stages:

- Selection of potential scenarios to be chosen in Korea
- Derivation of environmental criteria on which each scenario will be evaluated
- Development of methodologies to quantify the criteria
- Derivation and methodology development of socio-political criteria

Selected scenarios are Direct Disposal, DUPIC, and Reuse fuel cycle. Land use, radiological effect and non-radiological effect were chosen for environmental criteria and public acceptance and non-proliferation of nuclear material for socio-political ones.

For the purpose of developing radiological control levels for recycling

or reuse, the initial analyses include determining relevant radionuclides, potential mechanisms from residual radioactive contamination in materials considered for recycling or reuse.

IV. Results and Proposal for Application

1. Organic Waste Decomposition Treatment Technology Development

A. Technology Development on the Destruction of Organic Solid Waste

The destruction and current efficiencies on the MEO of organic solid wastes using Ag(II) were enhanced by increasing the reaction surface area *via* an increase in the input amount of organic materials, and destroying after the conversion of solid phase into liquid phase *via* a chemical dissolution and the transformation of hydrophobic plastics into hydrophilic materials *via* a surface modification by incorporating the hydrophilic group.

The destruction performances of paper wipes, polypropylene laboratory gown, polyethylene glove, and latex glove were evaluated and the optimum operating conditions in the MEO such as applied current density, nitric acid concentration and temperature were established.

Diffusion coefficients of Ag(I) ion calculated from the anodic peak currents in the cyclic voltammograms of Ag(I)/Ag(II) couple were obtained for the variations of nitric acid concentration, Ag(I) ion concentration and solution temperature. An empirical relationship for the diffusion coefficient of Ag(I) was derived as a function of solution viscosity and temperature to estimate the limiting current density of MEO process in Ag(II)/HNO₃ system.

B. Technology Development on the Recovery and Regeneration of Spent Chemicals from MEO Process

(1) Electrolyte Regeneration Technology Development

We studied the characteristics on the nitric acid electrolyte regeneration from the spent MEO process solution. A new model was proposed to predict vapor-liquid equilibrium of salt containing nitric acid solution. This model was found to predict the VLE (vapor-liquid-equilibrium) behavior up to 25 of the evaporation rate. When the evaporation rates were more than 25, however, the model showed the insufficient reflection of the co-boiling point drop phenomena of the salt-containing solution, causing the deviation from the experimental data.

The simulation of a lab scale multistage distillation tower was performed to concentrate the nitric acid solution discharged from the evaporation process. The distillation tower design conditions to concentrate the nitric acid solution from 2.6 M to 12 M was obtained. The distillation column composed of eleven theoretical stages having the overall tray efficiency of 70 % are needed to obtain 1.03 kg/h of 12 M nitric acid and 2.97 kg/h of water with feed being introduced to the column at tray 6 from the bottom at the reflux ratio of 0.25, the reboiler with the heat load of 2.7 kW, and the condenser with the cooling load of 0.5 kW.

(2) Technology Development for Regeneration of the Spent Oxidation Reagent

(A) Electrochemical Regeneration Technology Development

The characteristics on the electrodeposition of silver components in concentrated nitric acid solution were studied. It was found that if the nitric acid concentration were less than 3M the 98% of initial silver contents were recovered under the galvanostatic

condition, while the 99.96% of initial silver contents could be recovered under the potentiostatic condition. However, if the nitric acid concentration were more than 5M, the recovery of silver was not easy in both conditions, due to the self reduction of nitric acid and the instant dissolution of the deposited silver metal.

(B) Chemical Regeneration Technology Development

A chemical regeneration method was studied to recover the silver components from the spent MEO solution. The silver ions in the concentrated nitric acid solution could be recovered 100% by precipitation with the 1% excess use of the HCl equivalents. Then the precipitate, AgCl, was regenerated to pure silver metal by reduction with hydrogen peroxide under the alkali condition of pH 12.8 to 13.0.

2. Radioactive Metal Waste Recycling Technology Development

A. Analysis of the state of the art on the radioactive metal waste recycling technologies

(1) Decontamination technologies for the recycling of radioactive metal wastes

Both of the surface and the melting decontamination technologies are required to remove the radioactivity on the metal waste down to the almost background level due to the complex characteristics of the wastes. The chemical, physical and electrochemical methods as the surface decontamination technologies have been well developed and widely used in the nuclear industry, especially to reduce the radiation exposure during operation. However, in order to apply them to the decontamination for recycling of the various kinds of radioactive metal wastes, further developments are also required as follows.

Firstly, as a short term basis, it is necessary to build up the data base of the hot test results to evaluate the decontamination methods precisely, and also required to formulate and optimize the decontamination reagent compositions taking into account the secondary waste generation. Secondly, as a long term basis, it is required to develop new processes such as plasma and laser decontamination technologies which characterize the least generation of the secondary wastes, and to develop an in-situ technology incorporated to remote operation.

After the surface decontamination, melting decontamination is performed to remove the volatile or oxidizable radionuclides on the metal and then to distribute the residual radionuclides homogeneously into the metal phase for recycling assessment. Basically this is somewhat well developed technology combining the conventional metal melting and the chemical separation processes. However, further developments are also required on the separation of Co-60 hard to be removed by simple melting, and on the improvement of the off-gas treatment system.

(2) Decontamination waste treatment technology

The decontamination wastes usually contain the concentrated chemicals and metal ions with different chemical compositions according to decontamination processes. The various methods such as chemical precipitation, extraction, adsorption and ion exchange, electrodeposition, membrane process and evaporation are possibly to treat the decontamination wastes. The chemical precipitation method, which is usually applied in corporation with adsorption or ion exchange process, has been used as a pretreatment technology although it produce lots of waste sludge. In this process, it would be required to improve the performances of mechanical separation equipment and to develop a new

chemical precipitator to treat the versatile decontamination wastes.

A liquid-liquid extraction process, which is known to be efficient for treatment of the concentrated metal ion solutions, can be used effectively for the selective recovery of the specific metal ions from the decontamination waste solution provided that a new selective extractant is developed. And some effort to improve the performance of extraction equipments is also essential for the commercial application of the process.

Adsorption and ion exchange methods have been successfully used for the treatment of radwastes containing dilute metal ions and radionuclides due to their process simplicity and prominent performances. However, for the radwaste containing multicomponent and highly concentrated radionuclides and metal ions, the conventional adsorbent can not be effective anymore, and it is necessary to develop a new matrix which has selective adsorption or complexing ability for the specific metal ions or radionuclides. Along this line, composite sorbents, combining the selectivity and radiation stability of the inorganic material and the chemical stability and high mass transfer rate of the organic material, are reportedly under development around the world. As a upcoming technology, an electrosorption technology which uses the ACF as an electrode and applying the electropotential to increase adsorption capacity and selectivity of the ACF for the specific metal ions is estimated to be worthy of development.

The electrodeposition method, which is known to be effective for the treatment of concentrated metal ion solution, is assessed to be required further study on the development of a new electrode with high surface area to treat the dilute metal ion solution.

The membrane separation processes such as electrodialysis, osmosis

and reverse osmosis can also be considered as the waste treatment processes. Among them, the electrodialysis is assessed to be applicable to the regeneration or recycling of the decontamination wastes except the spent phosphoric acid electrolyte solution even though there is a requirement for the improvement in separation efficiency.

Lastly, the current research trend and further development on the evaporation technology is reportedly to reduce the process energy consumption and to increase the evaporation performances for the solid containing liquid waste even if this technology has been widely used in the commercial processes.

(3) The residual activity assessment technology

The international organizations such as OECD/NEA, IAEA and CEC have been establishing the criteria of clearance level for the radioactive metal waste recycling. And many countries which are performing decommissioning projects have been applying the specific criteria to radwaste recycling. In our country, the TRIGA research reactor is under decommissioning and lots of metal wastes will be generated when the commercial nuclear power plants are decommissioned in the future. To recycle the radioactive metal wastes in Korea, it is indispensable to establish exemption criteria and to develop a very low residual activity measurement technology from now on.

B. Radioactive metal waste recycling process development

(1) Study on the surface decontamination process for radioactive metal waste recycling

(A) SC(Sulfuric-Cerium) Chemical decontamination process

Using cyclic voltametry method, analysed was an oxidation and reduction characteristics of Ce^{3+}/Ce^{4+} , which is main components in

the SC decontamination solution, and obtained were a transfer coefficient(β), a diffusion coefficient(D) and a heterogeneous reaction rate constant(k^o) for the reaction. These parameters could be used in analysing the characteristics of preparation and regeneration of SC decontamination reagent.

(B) Electropolishing decontamination processes

Metal surface dissolution tests using 80 % phosphoric acid and 10 % sulfuric acid were performed to find the appropriate current density in electropolishing decontamination. The tests showed that the current densities in the range of 0.05 ~ 0.1 A/cm² were suitable for the given electrolytes.

As a neutral salt electrolyte, 1M of Na₂SO₄ solution was found to be effective for the dissolution of carbon steel and stainless steel. Then the optimum current densities were in the range of 0.1 to 0.5A/cm² which are the transpassive dissolution regions of the process. The sodium sulfate electrolyte based process showed especially good dissolution behavior for stainless steel comparing to the carbon steel dissolution. Neither pitting nor recontamination after decontamination were found, contrary to the strong acid based electrochemical processes. The results can be used to electrochemical decontamination for radioactive metal waste recycling.

(2) Decontamination waste treatment process development

An electrosorption technology was studied to develop a process for treatment of decontamination waste containing radionuclides and heavy metal ions. The ACF was used as a cathode. The potential windows for electrosorption due to the double layer electric charge surrounding the electrode were found to be in the range of -0.4 to

0.4V(vs. SCE). The adsorption test for cobalt ion solution showed that the cobalt ions were well adsorbed on the ACF which was charged negatively, and completely desorbed within 24 hours by applying positive current on the ACF electrode. The regenerated ACF electrode showed similar adsorption behavior to the unused ACF electrode, confirming the easy regeneration of the electrode.

The results can be used to develop a decontamination waste treatment process.

(3) Hot test of the surface decontamination technologies for radioactive metal waste recycling

The performances of the surface decontamination technologies such as chemical, electrochemical and physical technologies, were evaluated using the radioactive metal specimens taken from the TRIGA and the nuclear power plant. SC(sulfuric acid-cerium) process as a chemical decontamination technology was proven to be effective for decontamination of the metal wastes with complex shape regardless of contamination characteristics. However, the in-situ regeneration of cerium ions during decontamination was necessary for continuous operation of the process, and it was also required that the ratio of cerium ion concentration to the surface area of metal specimen should be more than $0.7\text{mmol}/\text{cm}^2$.

The electrochemical decontamination process using the 1M of sodium sulfate solution was found to be effective for the decontamination of the metal wastes with simple shape but not effective for complex shape or for aluminum material. The electropolishing process could reduce the surface contamination level of the metal specimens with simple shape down to the background level within 60 minutes. The

optimum current densities of the process were in the range of 0.15 to 0.3 A/cm².

A dry blasting decontamination technology was also tested using the various metal waste with the different contamination characteristics. The test showed that the blasting method could be applicable to the decontamination of radioactive metal wastes regardless of the contamination characteristics, but only for the simple shape metal wastes. It also required the secondary process to wash out the residual contaminants due to the recontamination by recycled blasting material.

The results would be applicable to the recycling of the radioactive metal wastes arising from the TRIGA facility decommissioning and from the nuclear power plant decommissioning in the future.

3. Volume Reduction Technology for Nuclear Fuel Cycle Solid Wastes

Classification system of radioactive wastes and annual arisings from the nuclear fuel cycle in several nuclear countries were investigated and analysed. The in-depth technical assessment was performed on the volume reduction technologies world widely implemented and/or under development for solid wastes. The domestic laws and standards concerning the radioactive waste were also investigated and reviewed thoroughly. As a result of these analyses, cement immobilization, super compaction, and electrochemical dissolution were selected as the volume reduction technologies for solid wastes, which will generated from the domestic nuclear fuel cycle facility in the future. And the assessment of annual arisings and the preliminary conceptual design of volume reduction processes were followed.

Electrochemical decontamination of α -radionuclides from the spent fuel hulls as a pretreatment for volume reduction were experimentally

investigated, and showed the successful results. However, β/γ radioactivity did not reduce to the level below which hulls can be classified as the low-level radioactive waste and sent to the disposal site for the shallow land burial. The effects of the various process variables in the electrochemical decontamination were experimentally analysed on the process.

Currently, research and development works for the domestic policy and technical options on the nuclear fuel cycle are in progress. Based on these efforts, the policy determination on the domestic fuel cycle might be set up in the early stage of the next decade. Therefore, further detailed basic research and pilot-scale experiments should be followed in succession in order to make provision for the treatment, such as volume reduction, of a large quantity of solid wastes from the domestic nuclear fuel cycle facility.

4. Design and Fabrication of the Test Equipment for Reduction and Reuse of Alpha Contaminated Wastes

The test equipment for reduction and reuse of alpha contaminated wastes was fabricated. The performance test on the MEO of surrogate organic solid wastes and the recovery of the chemicals used in the MEO process was demonstrated.

5. Evaluation on Environmental Compatibility of Nuclear Fuel Cycle

As a result of this study, potential scenarios to be chosen in Korea were selected and methodologies were developed to quantify the environmental and socio-political criteria. These methodologies could be used to evaluate nuclear fuel cycle on the environmental and socio-political criteria.

The preliminary results of the recycling and reuse of scrap materials

are based on generic exposure scenarios and pathway analyses using 42 key-radionuclides from generic nuclear facilities and are intended to serve as an intermediate product. As additional relevant data are collected, this initial generic study may need to be revised.

V. Application Plan for the Research Results

1. Organic Waste Decomposition Treatment Technology Development

The results and the experiences accumulated can be used as the design, construction, and operation technologies for the treatment facility of high level alpha radioactive wastes contaminated with spent fuel particulate arising from the R&D projects on dry processing of spent fuel such as DUPIC and advanced spent fuel management process. They can make contribution to the technical independence of back-end nuclear fuel cycle and would be applicable to the destruction of hazardous industrial wastes and explosives.

2. Radioactive Metal Waste Recycling Technology Development

The results would be applicable to the recycling of the radioactive metal wastes arising from the TRIGA facility which is under decommissioning, and also applicable to the recycling of the great amount of metal wastes which will be generated from the nuclear power plant decommissioning in the future.

3. Volume Reduction Technology for Nuclear Fuel Cycle Solid Wastes

The research results would be directly applicable to other R&D works on the nuclear fuel cycle.

4. Design and Fabrication of the Test Equipment for Reduction and Reuse of Alpha Contaminated Wastes

The experience gained through the design and fabrication of the test equipment can be used in that of other equipments. And also, the equipment can be used to produce the scale-up data for commercialization in the future.

5. Evaluation on Environmental Compatibility of Nuclear Fuel Cycle

If further study will be going on, they can make great contribution to the following applications:

- Evaluation and strategy development of nuclear fuel cycle
- Basic data for nuclear energy policy
- Comparative analysis of environmental effect with other electric generation systems
- Cost evaluation of public acceptance in industrial facilities
- Use of non-proliferation index to strengthen the nuclear openness

여 백

CONTENTS

Chapter 1	Introduction	1
Chapter 2	Technology Development Status	9
Section 1	Organic Waste Decomposition Treatment Technology ...	9
1.	Introduction	9
2.	Overseas Research and Development Status	10
3.	Domestic Research and Development Status	26
4.	Assessments on the Survey Results	27
Section 2	Radioactive Metal Waste Recycling Technology	29
1.	Introduction	29
2.	Decontamination Technology for Radioactive Metal Wastes	29
3.	Decontamination Waste Treatment Technology	58
4.	Residual Activity Assessment Technology for Radioactive Metal Waste Recycling	98
5.	Summary	111
Section 3	Volume Reduction Technology for Nuclear Fuel Cycle Solid Wastes	116
1.	Definition and Classification of Nuclear Fuel Cycle Wastes	116
2.	Waste Stream in Nuclear Fuel Cycle	119
3.	Estimation of the Amount of Radwastes Arising from Domestic Nuclear Fuel Cycle	128
4.	Status of Volume Reduction Technology for Solid Wastes	132
5.	Status of Thermal Volume Reduction Technology	158
6.	Status of Chemical/Electrochemical Volume reduction Technology ...	165

Section 4	Evaluation on Environmental Compatibility of the Nuclear Fuel Cycle	169
1.	Quantification of Radiation Exposure	169
2.	Conversion of Effect of Radiation Exposure in Terms of Money	179
3.	Surveys on the Radiation Exposure in the Reprocessing Facilities and the Disposal of High Level Waste	184
Chapter 3	Contents and Results of the R&D	187
Section 1	Organic Waste Decomposition Treatment Technology	187
1.	Destruction Technology for the Organic Wastes	187
2.	Recovery and Regeneration Technology for the Spent Chemicals	233
3.	Summary	308
Section 2	Radioactive Metal Waste Recycling Technology	317
1.	Development of Surface Decontamination Processes	317
2.	Study on the Decontamination Waste Treatment Technology	361
3.	Hot test of the surface decontamination technologies for radioactive metal waste recycling	389
Section 3	Volume Reduction Technology for Nuclear Fuel Cycle Solid Wastes	404
1.	Estimation of the Amount of Radwastes Arising from Domestic Nuclear Fuel Cycle	405
2.	Optimum Volume Reduction Methodology of Domestic Nuclear Fuel Cycle	408
3.	Pretreatment of Spent Fuel Cladding by Electrochemical Decontamination	421
4.	Hot Cell Process Technology for the Treatment of Nuclear Fuel Cycle Wastes	436

5. Summary	453
Section 4 Design and Fabrication of the Test Equipment of Volume Reduction and Reuse of Alpha Contaminated Wastes ...	456
1. Equipment Outline	456
2. Design and Engineering Calculation	458
3. Performance Test	500
4. Summary	503
Section 5 Evaluation on Environmental Compatibility of the Nuclear Fuel Cycle	504
1. Development of Evaluation Methodology on Environmental Friendliness of the Nuclear Fuel Cycle	504
2. Residual Activity Assessment of Recycling Wastes	532
3. Summary	562
Chapter 4 Degree of Attainment for R&D Goals and External Contribution ..	565
Section 1 Organic Waste Decomposition Treatment Technology ...	565
1. Degree of Attainment for R&D Goals	565
2. Degree of External Contribution	565
Section 2 Radioactive Metal Waste Recycling Technology	566
1. R&D Goals	566
2. Degree of Attainment for R&D Goals	566
3. Degree of External Contribution	567
Section 3 Volume Reduction Technology for Nuclear Fuel Cycle Solid Wastes	567
1. Degree of Attainment for R&D Goals	567
2. Degree of External Contribution	569

Section 4	Evaluation on Environmental Compatibility of the Nuclear Fuel Cycle	569
1.	Degree of Attainment for R&D Goals	569
2.	Degree of External Contribution	570
Chapter 5	Application Plan for R&D Results	571
Section 1	Organic Waste Decomposition Treatment Technology ...	571
Section 2	Radioactive Metal Waste Recycling Technology	571
Section 3	Volume Reduction Technology for Nuclear Fuel Cycle Solid Wastes	572
Section 4	Evaluation on Environmental Compatibility of the Nuclear Fuel Cycle	573
Chapter 6	References	575

목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 국내·외 기술 개발 현황	9
제 1 절 유기성 폐기물 분해 처리기술	9
1. 서문	9
2. 해외의 연구개발 현황	10
가. 화학적 분해기술	10
나. 광화학적 분해기술	12
다. 초임계수 산화 분해기술	15
라. 전기화학적 산화분해 기술	16
3. 국내의 연구개발 현황	26
4. 기술개발 사례조사에 대한 평가	27
제 2 절 방사성 금속폐기물 재활용기술	29
1. 서문	29
2. 방사성 금속폐기물 제염기술	29
가. 표면제염기술	30
나. 용융제염기술	49
3. 제염폐기물 처리기술	58
가. 서문	58
나. 기술 개발 현황	59
다. 결론 및 향후 과제	94
4. 방사성 금속폐기물 재활용을 위한 잔류방사능 평가기술	98
가. 서 문	98
나. 국제기구별 권고사항 및 재활용 기준	98
다. 방사선적 안전성 평가기술	108
라. 결론 및 향후과제	110

5. 결 문	111
가. 방사성 금속폐기물 제염기술	111
나. 제염폐기물 처리기술	112
다. 잔류방사능 평가기술	115
제 3 절 핵연료주기 고체폐기물 감용기술	116
1. 핵연료주기 방사성폐기물의 정의 및 분류	116
2. 핵연료주기 공정별 폐기물 특성 분석	119
가. 사용후핵연료 재처리 공정 폐기물	121
나. 혼합산화물 (MOX) 연료 제조 공정 폐기물	122
다. 원자력 시설 해체 폐기물	124
라. 사용후핵연료 건식 재활용 공정 폐기물	125
마. 기타 발생 폐기물	128
3. 국내 핵연료주기 방사성폐기물 산정	128
4. 고체폐기물 감용 기술 현황	132
가. 감용 전처리 기술	135
나. 기계적 감용 기술	144
5. 열적 감용 기술	158
6. 화학적/전기화학적 감용 기술	165
가. 산침지 (Acid digestion)	165
나. 화학적 용해	167
다. 전기화학적 용해	168
제 4 절 핵연료주기 환경친화성 평가연구	169
1. 방사선 피폭의 정량화	169
가. 핵연료주기와 관련된 방사선원항	170
나. 피폭경로 분석	172
다. 피폭모델	175
2. 방사선피폭 영향의 금전환산	179

가. 피폭량에 따른 금전환산의 접근법	179
나. 금전환산의 사례	181
3. 재처리시설과 고준위폐기물 처분의 방사선평폭 연구사례	184
가. 라하그 UP3 재처리공장에 대한 평가	184
나. 고준위폐기물 처분	185
다. 핵연료주기 전체의 비교	186
제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과	187
제 1 절 유기성폐기물 분해처리 기술	187
1. 유기성폐기물 분해기술	187
가. Ag(II) 이온에 의한 유기성폐기물 분해특성	187
나. 금속이온쌍의 산화환원 특성	222
2. 분해화학제 회수 및 재생기술	233
가. 전해질 회수 및 재생 기술	233
나. 분해 생성폐기물 Ag 회수기술	265
(1) 전기화학적 회수기술	265
(2) 화학적 재생기술	294
3. 결과 요약	308
제 2 절 방사성 금속폐기물 재활용 기술 개발	317
1. 표면제염 공정개발	317
가. 전기화학적 표면제염 공정	317
나. 화학제염 공정	341
2. 제염폐기물 처리기술 연구	361
가. 서 문	361
나. 이론적 배경	363
다. 실험방법	377
라. 실험결과 및 고찰	382
마. 결 문	388

3. 방사성 금속폐기물의 재활용을 위한 표면제염 Hot 기술실증	389
가. 서문	389
나. 표면제염기술 실증시험	389
다. 실증시험 결과 및 고찰	395
라. 결론	403
제 3 절 핵연료주기 고체폐기물 감용 기술	404
1. 국내 핵연료주기 방사성폐기물 산정	405
2. 국내 핵연료주기 고체폐기물 최적 감용 방안	408
3. 사용후핵연료 피복관의 전기화학적 제염 실험	421
가. 실험	421
나. 실험 결과 및 고찰	423
4. 핵연료주기 폐기물 처리 핫셀 공정화 기술	436
가. 고화체 검사 시설의 핫셀 설계 검토	437
나. 핫셀 내 작업 공간 분석	439
다. 공정 장치 설치용 모듈 설계	441
라. 모듈 내 3차원 작업 공간 분석 및 장치 배치	444
5. 결과 요약	453
제 4 절 알파폐기물 감용 및 재활용 시험장치 설계 및 제작	456
1. 장치 개요	456
2. 장치 설계 및 공학적 계산	458
가. 전기화학적 TRU/FP 폐기물 분해 및 제염 공정	458
나. 분해/제염폐기물 농축 공정	477
다. 화학제 재생공정	484
라. 화학처리/UF Hybrid 공정	489
마. 액막 공정	496
3. 성능시험	500
4. 결론	503

제 5 절 핵연료주기 환경친화성 평가연구	504
1. 핵연료주기 환경친화성 평가방법론 개발	504
가. 평가대상 시나리오 선정	504
나. 환경친화성 평가인자 선정	509
다. 환경친화성 평가방법론 개발	516
2. 재활용 폐기물의 잔류방사능 평가	532
가. 재활용 폐기물의 방사선적 특성	532
나. 재활용 위해도 평가 대상 핵종의 선정	539
다. 재활용 폐기물의 잔류방사능 평가 방법론	541
3. 결과 요약	562
제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도	565
제 1 절 유기성폐기물 분해처리 기술	565
1. 목표 달성도	565
2. 대외 기여도	565
제 2 절 방사성 금속폐기물 재활용기술	566
1. 당해년도 목표	566
2. 목표 달성도	566
3. 대외 기여도	567
제 3 절 핵연료주기 고체폐기물 감용기술	567
1. 목표 달성도	567
2. 대외 기여도	569
제 4 절 핵연료주기 환경친화성 평가연구	569
1. 목표 달성도	569
2. 대외 기여도	570
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	571
제 1 절 유기성폐기물 분해처리 기술	571

제 2 절 방사성 금속폐기물 재활용 기술	571
제 3 절 핵연료주기 고체폐기물 감용 기술	572
제 4 절 핵연료주기 환경친화성 평가연구	573
제 6 장 참고문헌	575

표 목 차

2.2.3.1. Classification of secondary wastes after decontamination for recycling of radioactive metal wastes	58
2.2.3.2. Simple process treatment	60
2.2.3.3. Decontamination and volume reduction factors for different method of precipitation applied at Karlsruhe	62
2.2.3.4. Chemical treatment of liquid wastes at the CEN/SCK, Mol, Belgium	63
2.2.3.5. Sizes and molecular weights of various species separated by different treatment methods	85
2.2.4.1. Occupational and public dose limits recommended by ICRP 60	100
2.2.4.2. IAEA recommended unconditional clearance levels according to Draft Safety Guide 111.G-1-5	103
2.2.4.3. Derived release levels for reusing radioactive scrap metal under Tier B-1, B-2 and Tier C, showing the constraining scenarios (OECD/NEA)	104
2.2.4.4. Summary of the limiting exempt quantities for the recycle and reuse of contaminated materials derived by IAEA	109
2.3.2.1. 세계 각국의 방사성폐기물 정의 및 분류 체계	120
2.3.2.2. 경수로 핵연료 재처리 시 발생하는 알파 폐기물	121
2.3.2.3. MOX 연료 제조 시설에서 발생하는 알파폐기물	124
2.3.2.4. AIROX 공정 발생 방사성 폐기물의 양 및 관리 방법	126
2.3.2.5. 러시아 RIAR 시설의 폐기물 발생량	127
2.3.3.1. DUPIC 연료 제조 공정 폐기물 종류 및 발생량	132
2.3.4.1. 고체 알파폐기물 처리 공정 요약	134

2.4.1.1. The stages of pathway analysis	173
2.4.1.2. Exposure conversion factors for inhalation	176
2.4.1.3. Exposure conversion factors for external exposure	177
2.4.2.1. Monetary factors of dose	183
3.1.1.1. Ultimate analysis of organic materials.	197
3.1.1.2. Estimation of diffusion coefficients calculated from peak currents.	230
3.1.2.1. UNIQUAC volume (r) and surface area (q) parameters.	241
3.1.2.2. Specific heat of of H ₂ O, HNO ₃ , NaNO ₃ and AgNO ₃ at 1 atm. ...	242
3.1.2.3. Specific enthalpy of H ₂ O, HNO ₃ , NaNO ₃ and AgNO ₃ at 1 atm. ...	242
3.1.2.4. Heat of vaporization of H ₂ O and HNO ₃	243
3.1.2.5. Physical properties of H ₂ O, HNO ₃ , NaNO ₃ and AgNO ₃	243
3.1.2.6. Density of nitric acid in nitric acid solution.	244
3.1.2.7. Compositions in evaporational solution.	252
3.1.2.8. Material specification of distillation column.	259
3.1.2.9. Specification of the distillation column according to column efficiency.	261
3.1.2.10. Ag(I) ion concentration according to electrolysis time in the 3 M HNO ₃ catholyte solution	289
3.1.2.11. Silver removal efficiencies with the HCl stoichiometry	297
3.2.1.1. Current efficiencies with the variarion of current densities ...	325
3.2.2.1. Textural characteristics of ACF felt	381
3.2.2.2. Data for adsorption of Co on ACF electrode	386
3.2.3.1. Radioactive metal specimens for the surface decontamination hot test	390
3.2.3.2. 제염전 시편표면의 핵종 및 방사능 분포	393
3.2.3.3. Summary of SC decontamination results	395

3.2.3.4.	Activity decrease and DF change during the SC	397
3.2.3.5.	Summary of the electropolishing decontamination hot test results	399
3.2.3.6.	Residual activities and DF change during a dry blasting decontamination	401
3.3.1.	Classification and annual arisings of DUPIC process wastes	406
3.3.2.	Estimates of waste arisings for technological treatment options	411
3.3.3.	Gamma-activity distribution of the spect fuel cladding hull specimen	424
3.3.4.	Decontamination results of the cladding hull specimen in 6 M of nitric acid with 0.5 M of AgNO ₃ at 30 °C for three different applied currents	425
3.3.5.	Decontamination results of the cladding hull specimen in applied current of 100 mA with 0.5 M of AgNO ₃ at 30 °C for three different nitric acid concentrations	426
3.3.6.	Decontamination results of the cladding hull specimen in 6 M of nitric acid with the applied current of 100 mA at 30 °C for three different AgNO ₃ concentrations	429
3.3.7.	Decontamination results of the cladding hull specimen in 6 M of nitric acid with 0.5 M of AgNO ₃ and applied current of 100 mA for three different temperatures	431
3.3.8.	Decontamination results of the cladding hull specimen with different burn-up in 6 M of nitric acid with 0.5 M of AgNO ₃ and the applied current of 100 mA at 30 °C	433
3.3.9.	Decontamination results of the cladding hull specimen with different burn-up in 6 M of nitric acid with 0.5 M of AgNO ₃ and the applied current of 100 mA at 30 °C	435

3.4.1.1 Experimental units for the reduction and recycling of TRU/FP bearing wastes	458
3.5.1.1. Considered factors to evaluate nuclear non-proliferation	527
3.5.2.1 Coefficients for attenuation coefficient function	546
3.5.2.1 Exposure time and inhalation time after accident for each exposure path	555

그림 목 차

2.3.3.1. 국내 핵연료주기 연구개발로부터 발생이 예상되는 폐기물	129
2.3.3.2. 국내 핵연료주기 발생 예상 폐기물의 처리 공정도	130
2.3.4.1. 분할 감마선 주사 시스템의 개략도	137
2.3.4.2. 절편 장치 내부	152
2.3.4.3. 독일 KfK의 1,500톤 폐기물 압축 시설	156
2.3.4.4. 저압 드럼 내 압축 장치	157
2.3.5.1. 네델란드의 Fontijne사에서 제작한 초고압 압축장치	159
2.3.5.2. 공기 공급형 소각로 공정의 개략도	161
2.3.5.3. 유도 용해로 기술의 원리	164
2.3.6.1. ALONA 시설의 공정 흐름도	166
2.4.1.1. The public exposure path on reprocessing facility	174
3.1.1.1. Concept of MEO using electrogenerated Ag(II).	190
3.1.1.2. Limiting current density versus temperature with variation of nitric acid concentration.	195
3.1.1.3. Experimental apparatus for the MEO of organic acid wastes.	196
3.1.1.4. Effect of AgNO ₃ concentration on the MEO of celluou.	199
3.1.1.5. Effect of the applied current density on the MEO of celluou.	201
3.1.1.6. Conversion of celluou to CO ₂ plotted againstt cumulative charge.	201
3.1.1.7. Effect of the applied current density on the MEO of paper wipes.	203
3.1.1.8. Effect of the nitric acid concentration on the MEO of paper celluou.	204

3.1.1.9. Effect of temperature on the MEO of paper celluous.	205
3.1.1.10. Current efficient for the MEO of PP of gown as a function of electrolysis time with the variation of Ag(I) concentration. ..	207
3.1.1.11. FT-IR spectra of parent PE glove (----) and partially destroyed one (___) by the MEO.	208
3.1.1.12. Current efficiency for the MEO of PP gown as a function of electrolysis time with the variation of input amount of PP gown.	209
3.1.1.13. The effect of the input amount of PP gown on the current efficiency.	210
3.1.1.14. Destruction efficiency for the MEO of PE glove as a function of electrolysis time with the variation of input amount of PE glove.	211
3.1.1.15. Destruction efficiency of PP gown as a function of cumulative charge with the variation of applied current density.	212
3.1.1.16. Destruction efficiency of PP gown as a function of electrolysis time with the variation of nitric acid concentration.	213
3.1.1.17. Destruction efficiency of PP gown as a function of electrolysis time with the variation of temperature.	214
3.1.1.18. Destruction efficiency of latex plotted against cumulative charge with the variation of applied current density.	215
3.1.1.19. Destruction behavior of latex in 10 M HNO ₃ solution with the variation of temperature.	216
3.1.1.20. Comparison of the MEO behavior of as received solid latex with that of totally dissolved latex.	217
3.1.1.21. Destruction efficiency of latex plotted against electrolysis time with the variation of nitric acid concentration.	219

3.1.1.22. Destruction efficiency of latex plotted against cumulative charge with the variation of temperature.	220
3.1.1.23. Effect of the temperature on the destruction rate of latex.	221
3.1.1.24. Original cyclic voltammograms on Pt at various Ag(I) concentrations. HNO ₃ =10M, SR = 50 mV/s, Temp. = 25°C.	226
3.1.1.25. Background subtracted cyclic voltammograms on Pt at various Ag(I) concentrations. HNO ₃ =10M, SR = 50 mV/s, Temp. = 25°C.	227
3.1.1.26. Anodic peak current vs $\nu^{1/2}$ plots for various Ag(I) concentrations at 30°C.	228
3.1.1.27. Anodic peak current vs $\nu^{1/2}$ plots for various temperature. HNO ₃ = 10M, [Ag(I)]= 5 mM.	228
3.1.1.28. Effect of temperature and HNO ₃ concentration on diffusion coefficient.	231
3.1.1.29. Plot of $D\mu$ vs temperature.	231
3.1.2.1. x-y diagram for HNO ₃ in HNO ₃ -H ₂ O system at various pressures.	239
3.1.2.2. T-x-y diagram for HNO ₃ in HNO ₃ -H ₂ O system at 760 mmHg	240
3.1.2.3. x-y diagram for HNO ₃ in HNO ₃ -H ₂ O-NaNO ₃ system as function of the concentration in the liquid phase of NaNO ₃ at 760 mmHg.	240
3.1.2.4. Boiling temperature of HNO ₃ -H ₂ O-NaNO ₃ system as function of the concentration in the liquid phase of NaNO ₃ at 760 mmHg.	241
3.1.2.5. Solubility of NaNO ₃ in nitric acid solution at various temperature.	244
3.1.2.6. Schematic material flow in evaporation process.	245

3.1.2.7. Fractional distillation process.	248
3.1.2.8. General countercurrent cascade of N stages.	249
3.1.2.9. Apparatus for experimental evaporation.	251
3.1.2.10. Molarity of nitric acid in the condensate and the concentrate during the evaporation of 3.5 M HNO ₃ solution.	253
3.1.2.11. Molarity of nitric acid in the condensate and the concentrate during the evaporation of 3.5 M HNO ₃ + 0.5 mol% NaNO ₃ solution.	254
3.1.2.12. Molarity of nitric acid in the condensate and the concentrate during the evaporation of 3.5 M HNO ₃ + 1 mol% NaNO ₃ solution.	255
3.1.2.13. Calculated and experimental temperature in the concentrate during evaporation.	256
3.1.2.14. Molar concentration of nitric acid in the condensate during the evaporation of 3.5 M nitric acid solution containing sodium nitrate.	257
3.1.2.15. Molar concentration of nitric acid in the condensate during the evaporation of nitric acid solution containing sodium and silver nitrate.	258
3.1.2.16. Theoretical number of plate and heating rate vs. reflux ratio.	260
3.1.2.17. Mole fraction of nitric acid in the liquid and vapor phase within the distillation column.	261
3.1.2.18. Flow rate of nitric acid and water in the liquid and vapor phase within the distillation column.	262
3.1.2.19. Temperature profile in the distillation column.	262
3.1.2.20. Cyclic voltammograms in 5M nitric acid with/without 5 mM Ag(I) ion.	269

3.1.2.21. Cyclic voltammograms measured in 5M nitric acid and 5 mM Ag(I) ion with various RPM.	270
3.1.2.22. Plots of the cathodic limiting current and anodic peak current for various RPM.	270
3.1.2.23. Cyclic voltammograms measured in 5M nitric acid and 5 mM Ag(I) ion with various RPM for scan rate = 10 mV/s.	272
3.1.2.24a. Cyclic voltammograms measured in 3M nitric acid with PRM=0 and scan rate = 5 mV/s.	272
3.1.2.24b. Cyclic voltammograms measured in 5M nitric acid with PRM=0 and scan rate = 5 mV/s.	272
3.1.2.25. Photographs of electrodeposited silver on RCE at applied current density of 5.3 A/cm ² . Concentration of nitric acid: (a) and (b) 3 M, (c) and (d) 1 M. Temperature : (a), (b) and (c) 25 °C, (d) 40 °C. Rotational frequency : (a) 500 r.p.m., (b), (c) and (d) 1000 r.p.m..	274
3.1.2.26. Silver powder particles obtained at applied current density of 5.3 A/cm ² in 1 M of nitric acid at 25 °C. Rotational frequency : (a) 250 r.p.m. and (b) 1000 r.p.m..	275
3.1.2.27. Silver powder particles obtained at applied current density of 5.3 A/cm ² in 3 M of nitric acid at 25 °C. Rotational frequency: (a) 125 r.p.m., (b) 250 r.p.m., (c) 500 r.p.m. and (d) 1000 r.p.m. ..	276
3.1.2.28. Morphology of silver deposit obtained at applied current density of 5.3 A/cm ² in 1 M of nitric acid with rotational frequency of 1000 r.p.m.. (a) Upper surface obtained at 25 °C, (b) Upper surface obtained at 60 °C, (c) Detached particles from the edge part obtained at 25 °C and (d) Detached particles from the edge part obtained at 60 °C.	277

3.1.2.29. Plot of the variation of silver concentration with electrolysis time for three different current densities.	278
3.1.2.30. Plot of the current efficiency as a function of the residual concentration of silver.	279
3.1.2.31. Plot of the variation of silver concentration with electrolysis time for four different concentrations of nitric acid.	280
3.1.2.32. The effect of nitric acid concentrations on the dissolution of silver.	282
3.1.2.33. Plot of the variation of silver concentration with electrolysis time for three different temperatures in 1 M of nitric acid.	283
3.1.2.34. Plot of the variation of silver concentration with electrolysis time for three different temperatures in 3 M of nitric acid.	284
3.1.2.35. Plot of the variation of silver concentration with electrolysis time for four different rotational frequencies in 1 M of nitric acid.	285
3.1.2.36. Plot of the variation of silver concentration with electrolysis time for four different rotational frequencies in 3 M of nitric acid.	285
3.1.2.37. Current monitoring and [Ag(I)] as a function of time.; [HNO ₃] = 3.0 M, [Ag(I)] = 0.1 M, 500 rpm, E = -0.4V.	288
3.1.2.38. Current monitoring and [Ag(I)] as a function of time.; [HNO ₃] = 3.0 M, [Ag(I)] = 0.05 M, 500 rpm, E = -0.4V.	289
3.1.2.39. Current monitoring and [Ag(I)] as a function of time.; [HNO ₃] = 3.0 M, [Ag(I)] = 0.1 M, 500 rpm, E = -0.4V, O ₂ purging.	290
3.1.2.40. Current monitoring and [Ag(I)] as a function of time.; [HNO ₃] = 4.0 M, [Ag(I)] = 0.1 M, 500 rpm, E = -0.4V, O ₂ purging.	291
3.1.2.41. Procedure for Ag metal recovery from MEO waste solution	295

3.1.2.42. Potential-pH equilibrium diagram for the system silver-water, at 25°C.	298
3.1.2.43. X-ray diffractogram showing the pre-experimental results for Ag metal synthesis	300
3.1.2.44. X-ray diffractogram of Ag compound obtained from the chemical reduction of AgCl with H ₂ O ₂ at solution pH =11.5	302
3.1.2.45. X-ray diffractogram of Ag compound obtained from the chemical reduction of AgCl with H ₂ O ₂ at solution pH=12.0	302
3.1.2.46. X-ray diffractogram of Ag compound obtained from the chemical reduction of AgCl with H ₂ O ₂ at solution pH =12.5	303
3.1.2.47. X-ray diffractogram of Ag compound obtained from the chemical reduction of AgCl with H ₂ O ₂ at solution pH =12.8	303
3.1.2.48. X-ray diffractogram of Ag compound obtained from the chemical reduction of AgCl with H ₂ O ₂ at solution pH =13.0	304
3.1.2.49. X-ray Diffractogram of Ag compound obtained from the chemical reduction of AgCl with H ₂ O ₂ at solution pH =13.5	304
3.1.2.50. X-ray diffractograms showing the effect of hydrogen peroxide dosage on the reduction of AgCl compound : (a)=5mL, (b)=6mL, (c)=7mL, (d)=8mL, (e)=10mL, (f)=30mL H ₂ O ₂	306
3.1.2.51. SEM photograph for AgCl powder	307
3.1.2.52. SEM photograph for pure Ag metal obtained from chemical reduction of AgCl powder	307
3.2.1.1. Cycle potentiodynamic polarization curves showing the susceptibility of pitting & no pitting	320
3.2.1.2. Block diagram for electrochemical test system.	321
3.2.1.3. Potentiodynamic polarization plot of SS in 10wt % H ₂ SO ₄ solution. Scan rate = 0.5mV/s	323

3.2.1.4. Potentiodynamic polarization plot of 304 stainless steel in 80% H ₃ PO ₄ solution. Scan rate = 0.5mV/s	324
3.2.1.5. Plot of weight loss vs. current density	326
3.2.1.6. Plot of weight loss vs. electropolishing time	327
3.2.1.7. Effect of concentration on potentiodynamic polarization plot of 304 SS in Na ₂ SO ₄ solution. Scan rate = 5mV/s	329
3.2.1.8. Effect of scan rate on potentiodynamic polarization plot of 304 SS in 1M Na ₂ SO ₄ solution.	330
3.2.1.9. Effect of pH on potentiodynamic polarization plot of 304 SS in 1M Na ₂ SO ₄ solution. Scan rate = 5mV/s	331
3.2.1.10. Cyclic potentiodynamic polarization curve for 304 SS in Na ₂ SO ₄ solution. Scan rate = 10mV/s	332
3.2.1.11. Cyclic potentiodynamic polarization curve for CS in 1M Na ₂ SO ₄ solution. Scan rate = 10mV/s	334
3.2.1.12. Weight loss vs. current density plot of SS and CS in 1M Na ₂ SO ₄ solution. Total charge = 900C	335
3.2.1.13. Weight loss vs current density plot for 304 SS and CS in 1M H ₂ SO ₄ solution. Total charge = 900C	337
3.2.1.14. Potentiodynamic polarization plot for CS in 1M H ₂ SO ₄	338
3.2.1.15. Gavanostatic curve for CS in 1M Na ₂ SO ₄ showing the potential shift from active to passive region in case of 0.3 and 0.4A/cm ²	339
3.2.1.16. Potential-pH equilibrium diagram for metal-water	343
3.2.1.17. Decontamination principle of the SC decontamination system. ...	344
3.2.1.18. Block diagram of the experimental apparatus for cyclic voltammetry.	347
3.2.1.19. Cyclic voltammograms on Pt electrode in H ₂ SO ₄ solution at various scan rates. Electrode = Pt (0.02 cm ²)	349

3.2.1.20. Cyclic voltammograms on Pt Electrode in 0.25M H ₂ SO ₄ Solution with and without 5mM Ce ³⁺ Ion.	351
3.2.1.21. Cyclic Voltammograms of Ce ³⁺ ion in 0.25 M H ₂ SO ₄ solution at various scan rate. [Ce ³⁺] = 5mM ; Electrode = Pt (0.02 cm ²) ; 20 °C	353
3.2.1.22. Determination of peak current by tailed curve.	354
3.2.1.23. Plot of peak current vs scan rate	356
3.2.1.24. Cyclic voltammograms of Ce ³⁺ ion in 0.25 M H ₂ SO ₄ solution at various concentration of Ce ³⁺ . SR=5mV/s; Electrode = Pt (0.02 cm ²); 20 °C	357
3.2.1.25. Plot of ln (ip) vs (Ep-Eo')	358
3.2.1.26. Cyclic voltammograms on GC electrode in H ₂ SO ₄ solution at various concentration of Ce ³⁺ . SR = 0.07 cm ² ; 20 °C	359
3.2.2.2. Potential profile for the charge distribution	367
3.2.2.3. Pourbaix diagram for the system cobalt chloride-water at 25 °C	371
3.2.2.4. Resistive-capacitive circuit for an ideally polarizable	373
3.2.2.5. Charge and adsorption behavior for the sodium and chloride ions at the mercury electrode interface	375
3.2.2.6. Schmatic drawing of equipment in RDE experiment	378
3.2.2.7. RDE electrosorption cell	379
3.2.2.8. Cyclic voltammogram for glassy carbon in a solution of 0.1 M NaCl and 0.5 mM cobalt ion at pH=5, a sweep rate of 33 mM/s and various RDE rotation speed.l	384
3.2.2.9. Ammount of cobalt cations trapped electrosorption at various electrode potentials.	385
3.2.2.10. Electrodesorption rate at constant anodic current of +5 mM.	387
3.2.3.1. Photograph showing the blasting decontamination	392

3.2.3.2. Gamma spectrum of Co-60 standard source.	394
3.2.3.3. Residual activities(a) and decontamination factors(b) during SC decontamination	396
3.2.3.4. Residual activities and decontamination factors during SC decontamination (5 mmol Ce/cm ² specimen)	398
3.2.3.5. Fractional residual activity changes for the various current densities	399
3.2.3.6. Photograph of the specimens before and after electropolishing decontaminations	400
3.2.3.7. Decontamination performances of a dry blasting method	402
3.2.3.8. Photographs of the specimens before and after the dry blasting decontamination.	402
3.3.1. Material flow and balance of DUPIC process.	407
3.3.2. Generic options for dealing with zircaloy hulls.	412
3.3.3. Option 1 - direct immobilization.	413
3.3.4. Option 2 - supercompaction and immobilization.	414
3.3.5. Option 3 - decontamination and immobilization.	415
3.3.6. Option 4 - decontamination, supercompaction and immobilization.	416
3.3.7. Option 5 - total dissolution.	417
3.3.8. Option 6A - partial dissolution and immobilization	418
3.3.9. Option 6B - partial dissolution, supercompaction, and immobilization.	419
3.3.10. Generic options for the treatment of liquid effluent from decontamination/dissolution of zircaloy.	420
3.3.11. Experimental apparatus for the decontamination of spent fuel cladding hull	422
3.3.12. Effect of applied current on decontamination of gross α -activity from the spent fuel cladding hull in 6 M of nitric acid with 0.5	

M of AgNO ₃ at 30 °C.	427
3.3.13. Effect of applied current on decontamination of γ -activity from the spent fuel cladding hull in 6 M of nitric acid with 0.5 M of AgNO ₃ at 30 °C.	428
3.3.14. Decontamination behaviour in 6 M of nitric acid with and without 0.5 M of AgNO ₃ at 30 °C.	428
3.3.15. Effect of Nitric acid concentration on decontamination of γ -activity from the spent fuel cladding hull in nitric acid with 0.5 M of AgNO ₃ and the applied current of 100 mA at 30 °C.	430
3.3.16. Effect of AgNO ₃ Concentration on Decontamination of Gross α -Activity from the Spent Fuel Cladding Hull in 6 M of Nitric Acid with the Applied Current of 100 mA at 30 °C.	430
3.3.17. Effect of AgNO ₃ concentration on decontamination of γ -activity from the spent fuel cladding hull in 6 M of nitric acid with the applied current of 100 mA at 30 °C.	432
3.3.18. Effect of temperature on decontamination of gross α -activity from the spent fuel cladding hull in 6 M of nitric acid with 0.5 M of AgNO ₃ and the applied current of 100 mA.	432
3.3.19. Effect of temperature on decontamination of γ -activity from the spent fuel cladding hull in 6 M of nitric acid with 0.5 M of AgNO ₃ and the applied current of 100 mA.	434
3.3.20. Effect of burn-up of cladding hull on decontamination of gross α -Activity in 6 M of nitric acid with 0.5 M of AgNO ₃ and the applied current of 100 mA at 30 °C.	434
3.3.21. Effect of burn-up of cladding hull on decontamination of gross α -activity in 6 M of nitric acid with 0.5 M of AgNO ₃ and the applied current of 100 mA at 30 °C.	436

3.3.22. Effect of burn-up of cladding hull on removal efficiency of gross α -activity in 6 M of nitric acid with 0.5 M of AgNO ₃ and the applied current of 100 mA at 30 °C.	436
3.3.23. 고화체 검사시설 1 층 평면도	438
3.3.24. 고화체 검사시설의 단면도	439
3.3.25. 핫셀 작업 공간 분석 정면도	440
3.3.26. 핫셀 작업 공간 분석 평면도	441
3.3.27. 핫셀 작업 공간 분석 측면도	441
3.3.28. 소규모 방사성 실증 시험을 위한 알파 밀폐형 장치 설치 모듈 ..	444
3.3.29. 모듈 내 3 차원 작업 공간 분석 측면도	445
3.3.30. 모듈 내 3 차원 작업 공간 분석 평면도	446
3.3.31. 모듈 내 3 차원 작업 공간 분석 조감도	447
3.3.32. 모듈 내 3 차원 작업 공간 분포 측면도	448
3.3.33. 모듈 내 3 차원 작업 공간 분포 정면도	449
3.3.34. 모듈 내 3 차원 작업 공간 분포 입면도	450
3.3.35. 방사성 실증 시험용 유기성폐기물 분해 공정 장치 배치 개념도(평면도) ..	451
3.3.36. 방사성 실증 시험용 유기성폐기물 분해 공정 장치 배치 개념도 (입면도) .	452
3.4.1.1. Overall process scheme for volume reduction and reuse of TRU/ FP wastes.	457
3.4.2.1. Chemical treatment/UF hybrid process.	489
3.4.2.2. Liquid membrane process.	496
3.4.3.1. Monitoring of CO ₂ evolution during the MEO of cellulose	500
3.4.3.2. Destruction behavior of cellulose by Ag(II)-mediated electrochemical oxidation	501
3.5.1.1. Process for each scenario	508
3.5.1.2. Evaluation factors on environmental affect	511
3.5.1.3. Possible paths to obtain nuclear material	515

3.5.1.4. Nuclear proliferation paths on nuclear fuel cycle	531
3.5.2.1. Diagram of radwaste arising on nuclear fuel cycle facilities	535
3.5.2.2. Characteristics of radwaste from decommissioning of nuclear reactor	538

제 1 장 서 론

제 1 절 연구배경

국내에서 독창적으로 개발하고 있는 경중수로연계 핵연료주기(DUPIC), SF 차세대 관리, 핵종변환 등 핵연료주기 공정에서 발생하는 폐기물은 기체, 액체 및 고체 형태로 발생되며 다양한 물리적, 화학적, 그리고 방사선적 특성을 나타낸다. 이러한 폐기물은 초우라늄(TRU) 및 핵분열생성물이 포함된 고체폐기물이 대부분이며, 중·저준위 뿐만아니라 고준위 폐기물로 발생한다.

알파함유 폐기물 관리의 방향은 가능한 제염을 통하여 재활용하여 발생 폐기물의 량을 최소화하고, 최적의 처리공정을 이용한 고감용을 이루며, TRU 및 열발생 핵종을 분리·제거시켜 대부분의 폐기물을 천층처분하고 소량의 폐기물만을 천층처분하는 개념으로 추진된다.

핵연료주기 기술개발에 있어 관련 공정으로부터 발생하는 핵연료주기 고체폐기물의 발생량 최소화 방안을 수립하는 것은 물론, 폐기물 취급, 저장, 수송 및 처분의 관점에서 고체폐기물의 부피를 상당히 감소시키거나 재활용할 수 있는 기술은 핵연료주기 기술개발의 성패를 좌우할 수 있는 중요한 요소가 된다. 따라서, 핵연료주기 고체폐기물의 감용 기술개발은 핵연료주기 기술개발의 일부로서 관련 연구개발과 병행하여 수행되어야만 한다.

핵연료주기 고체폐기물은 크게 분해성과 난분해성 폐기물로 대별된다. 분해성 유기폐기물을 처리하기 위한 다양한 산화 분해 공정이 제시되어 있다. 이 공정들의 궁극적인 목적은 적절한 열역학적 경로를 이용하여 유기 물질을 무해한 이산화탄소 및 물로 변화시켜 비교적 소량의 안정한 무기 방사성폐기물로 변형시키는 것이다. 이들 처리 기술은 열적 분해처리 공정인

열분해 (pyrolysis), 용융염 산화 (molten salt oxidation), 플라즈마 소각 (plasma incineration) 등의 건식 공정과 산침지 (acid digestion), 습식산화, 전기화학적 산화 등의 습식 산화 공정으로 분류할 수 있다.

이중 전기화학적 공정은 온화한 조건 (상온, 상압)하에서 가동할 수 있고, 적용 및 장치의 설치 등이 비교적 쉬우며, 원격 조작 및 반응의 제어가 용이하여 방사능 분위기에서 일상적으로 사용될 수 있는 장점이 있다. 특히 전기화학적으로 만들어지는 산화 매개체 (mediator)를 사용한 전기화학적 매개산화 (Mediated Electrochemical Oxidation, MEO) 공정은 초우라늄 산화물과 같은 난용성 방사능 물질을 용해시키는 능력도 있어, 본 연구에서 대상으로 하고있는 유기성 고체폐기물의 분해에 매우 적절한 공정으로 판단된다. 전기화학적 매개산화 공정은 전해질의 양극에서 매개체 (mediator)를 산화시키고, 산화된 매개체는 전해질의 bulk 내에서 유기물을 산화시켜 분해하는 수용성 공정으로써, 이 공정을 통해 유기물은 거의 완전히 파괴되고, 궁극적으로는 유기물중의 탄소와 수소가 이산화탄소와 물로 전환되어 거의 대부분 무기물화 된다. 이 기술에 대한 연구는 화학적으로 유해한 물질과 방사능을 띤 물질이 혼재하고 있는 혼성폐기물을 대상으로 하여 영국의 AEA와 미국의 PNNL 및 LLNL이 중심이 되어 심도있게 수행되고 있다. 이 공정은 유해하면서 방사능을 함유한 물질을 수용상에서 처리하여 용해시킴으로써 알파 분진 등에 의한 방사성 안전성이 좋으며, 조업온도가 낮고 (80℃ 이하) 상압에서 운전되기 때문에 안전한 공정이다. MEO 공정에 있어서 매개체로는 Ce^{3+}/Ce^{4+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , Co^{2+}/Co^{2+} 및 Ag^+/Ag^{2+} 등이 사용되고 있으며, 이들 중 거의 가역적인 Ag^+/Ag^{2+} 전극쌍이 가장 많이 사용되고 있다. 특히 Ag(I) 이온은 무기물 및 유기물의 양극산화에 대하여 매우 좋은 촉매 특성을 보여주는 것으로 알려지고 있다. 가장 일반적인 매개체와 전해질의 조합으로서는 은-질산계가 사용되고 있다.

핵연료주기 난분해성 폐기물로부터 알파 오염 물질을 제거하는 전처리 방법으로는 전통적인 질산 용해 공정 외에도 여러 가지 유·무기산에 의

한 제염 공정 및 전기화학적 방법을 사용하는 제염 공정이 적용되고 있다. 이들 전처리 제염 공정의 적용에 의한 난분해성 금속폐기물의 표면에 형성된 산화물 및 방사성 오염물질의 제거를 통해서 TRU 폐기물을 일반 방사성폐기물로 전환시킬 수 있을 뿐만 아니라 원자력 산업에서 제한적으로 재활용할 수 있는 물질로 전환이 가능하다.

또한 핵연료주기 관련시설 및 원자력관련 연구시설에서 발생하는 방사성 금속폐기물은 α , β , γ 등의 방사성 오염원이 금속표면이나 부식산화막에 존재하므로 표면의 방사성물질을 제염하여 방사성준위를 '무구속방출 허용 기준치' 이하까지 낮추어 주면, 원자력시설의 기기나 부품인 경우 보수 후 재사용이 가능하며 폐기 처분할 대상인 경우 무구속 방출시킬 수 있어 방사성 폐기물 처분 공간을 절약할 수 있다. 현재 핵연료주기 시설에서 실용화되고 있는 제염방법으로는 기계적 제염, 화학적 제염, 전해연마 제염, 블라스트 제염, 물제트 제염, 도막박리 제염 등 여러가지가 있다.

전해제염기술은 조작이 간편하고 성능이 뛰어나기 때문에 재료의 손상문제를 신경 쓸 필요가 없는 재활용 제염기술로 적합한 기술이다. 전해제염 기술의 적용대상은 금속성 재료로 된 어떤 크기의 부품류에도 사용이 가능하며, 해외에서의 기술 이용사례를 살펴볼 때 핵연료주기 관련시설이나 상용 원전 등과 같은 원자력시설의 가동중 유지.보수 시 종사자의 피폭절감 및 구성품의 보수 후 재사용을 위해 장비, 부품류, 핵연료 수송용기, 핵연료 저장플 및 계통배관의 제염 등을 들 수 있다.

지금까지 주로 사용되고 있는 전해제염용액은 주로 인산, 질산 및 황산 등이었다. 인산전해질은 제염효과가 크고 제염 후 금속표면이 매끄러운 장점이 있으나 산 농도가 높아서 2 차 폐기물이 많은 단점이 있다. 질산이나 황산전해질의 경우도 제염효과는 크나 2 차 폐기물 처리에 어려움이 있다. 그러므로 최근 금속폐기물재활용을 위한 전해제염용액은 주로 중성염이 선택되고 있다. 특히 Na_2SO_4 전해질은 공정적용이 용이할 뿐만 아니라 제염시 용해되어 나오는 금속 이온들이 수산화물 형태로 침전되어 이들을 여과나 침강

시켜 분리함으로써 전해질용액을 재사용하므로써 제염 후 발생하는 2 차 폐기물 처리가 용이하고 감용 효과가 큰 특징이 있다. 그러므로 Na₂SO₄ 전해질을 이용한 전해제염기술은 금속폐기물 재활용을 용이하게 하고 그 경제성을 높일 수 있는 기술이다.

한편 사용후핵연료의 처리를 비롯한 후행핵연료주기 전략에 관한 기존의 연구들은 크게 사용후핵연료의 처리 및 처분방식에 따른 비용만을 평가하는 경제적 평가와 핵확산 측면 등의 국제 정치적인 측면을 포함하여 대안들을 평가하는 종합적인 평가였다.

그러나 이러한 평가에서는 후행핵연료주기 대안에 따라 변화하는 방사성폐기물의 발생량과 흐름 그리고 이러한 방사성폐기물이 환경 및 인간에 미치는 영향등이 상대적으로 소홀하게 다루어져 왔다. 현재 원자력 발전의 원활한 추진에 관건이 되는 것은 사용후핵연료를 포함한 방사성폐기물의 환경친화적인 처리문제라고 할 수 있다. 즉, 국민이 환경에 대해 많은 관심을 가지고 있으며, 이의 평가가 수용의 결정에 큰 영향을 미침을 감안하면 사용후핵연료의 처리문제는 단순히 경제적인 측면이 아닌 고준위방사성폐기물의 처리라는 환경문제의 시각에서 고려되어야 한다.

따라서 국내에서 적용 가능한 후행핵연료주기 전략을 대상으로 각각의 후보전략들이 가지는 환경친화성을 정량적으로 평가할 수 있는 방법론의 개발과 이를 통한 핵연료주기의 환경친화성 평가가 이루어져야 한다. 또한 이러한 환경친화성이 정치·사회적 측면에서의 평가에 어떤 영향을 주는지를 평가하는 방법의 개발도 포함된다.

아울러 국내에서 예상 가능한 핵주기 발생 폐기물의 재활용 및 재사용 시나리오 개발과 이에 따른 핵종별 잔류방사능 위해도 평가 및 data base 구축을 통한 종합적인 재활용 위해도 평가시스템의 개발이 필요하다.

제 2 절 추진현황 및 연구 내용

본 연구는 1997년 1단계 연구계획 기획시 연구목표는 “핵연료주기 고체/TRU 폐기물 재활용 단위 공정확립”과 “핵연료주기 배기체 처리 단위 기술 개발”로 설정되어 핵연료주기 고체/TRU 폐기물 재활용 기술개발, 처분대상 고체폐기물의 감용기술개발 및 핵주기시설 배기체 처리 단위기술개발의 연구내용으로 추진되었다. 그러나 1998년 연구계획 재기획시 연구목표가 “유기성폐기물 처리를 위한 Silver II 단위기술개발”로 변경되어 추진되었다. 세부연구내용 및 추진현황은 다음과 같다.

1차년도('97년)	2차년도('98년)	연구기간 (년)	비 고
<ul style="list-style-type: none"> ○ 단계목표('97-'99) - 핵연료주기 고체/TRU 폐기물 재활용 단위 공정확립 - 핵연료주기 배기체 처리 단위기술 개발 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 단계목표('97-'99) - 유기성폐기물 처리를 위한 Silver II 단위기술개발 	'97.1 - '99.3 (2년)	
<ul style="list-style-type: none"> ○ 연구내용 - 핵연료주기 고체/TRU 폐기물 재활용기술 - TRU 방사성폐기물 재활용 기술개발 - 고체폐기물 재활용 단위 기술개발 - 핵연료주기 환경친화성 평가연구 - 처분대상 고체폐기물의 감용기술개발 - 핵연료주기 배기체 처리 단위 기술 개발 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 연구내용 - Silver II 산화법에 의한 유기성폐기물(PVC, 장갑, 의류 등)처리 단위기술개발 중단 중단 중단 소각/고화과제로 이관 	'97.1 - '99.3 (2년) '97.1 - '97.12 (1년) '97.1 - '97.12 (1년) '97.1 - '97.12 (1년)	계속수행

본 연구기간 동안 수행된 연구는 유기성 폐기물 분해 처리기술, 고체 폐기물 감용기술, 방사성 금속폐기물 재활용 기술, 그리고 핵연료주기 환

경친화성 평가연구로 구분하여 수행하였으며, 각각의 세부연구 내용은 다음과 같다.

(1) 유기성 폐기물 분해처리 기술개발(1997 년 ~ 1998 년)

- 사용후핵연료 건식처리 시 발생하는 주요 폐기물인 사용후핵연료 분말 등으로 오염된 알파폐기물(PVC, 장갑, 의류, HEPA 필터 등)을 전기화학적으로 전해조의 양극에서 생성되는 강한 산화제인 Ag(II)를 이용하여 분해 처리하는 실험을 수행하였다. 본 연구는 유기성 알파폐기물의 물리화학적 전처리 조건에 따라 공정효율을 시험하는 것과 각각의 폐기물에 대한 분해성능을 시험하여, 전기화학적 산화분해 공정의 최적 조업조건을 선정하는 것으로 대별하여 수행하였다.
- 전기화학적 매개산화제의 산화환원 특성을 조사하기 위하여 대표적인 매개산화제로 사용되는 Ag(I)/Ag(II) 및 Co(II)/Co(III) 금속이온쌍의 산화환원 특성을 Cyclic Voltammetry 기법으로 시험하였다.
- 전기화학적 매개산화 공정에서 발생하는 고농도의 질산폐액으로부터 질산을 증발 방법으로 회수하고, 물과 질산의 혼합 용액은 두 성분사이의 휘발점 차이를 이용한 증류 방법으로 농축하였다. 염을 함유한 폐 질산용액으로부터 질산의 회수를 극대화하기 위한 이론적 모델링을 하고 이를 실험적으로 검증하므로써 다른 조건에서도 폐질산을 재생하는 공정을 쉽게 설계할 수 있도록 하였다.
- 고농도 질산과 함께 존재하는 Ag를 재생하기 위한 방법으로는 전기화학적 방법과 화학적 방법을 시험하였다. 전기화학적 방법은 양이온의 Ag 성분을 음극에 전착시켜 회수하는 방법으로 수행하였고, 화학적 방법은 AgCl로 우선 침전시키고, 과산화수소와 NaOH를 사용하여 순수 Ag 금속으로 환원시켜 재생하였다.

(2) 방사성 금속폐기물 재활용 기술 개발(1997 년)

- 방사성 금속폐기물 재활용을 위한 표면제염기술은 기술현황 분석을 통하여 소요기술을 선정하고 기술확보 전략을 수립하였으며, 실험 실적 Cold 시험 및 방사성 실험을 수행하여 제염성능을 평가하였다.
- 제염폐기물 처리기술은 제염폐액의 방사화학/화학적 특성을 규명하고 이에 적당한 처리기술을 선정하였으며, 고도의 폐액처리를 위한 흡착소재를 개발하였으며 핵종제거실험을 수행하였다.

(3) 핵연료주기 TRU/FP폐기물 재활용 및 고체감용 기술개발(1997 년)

- 원자력 선진국의 관련 연구개발에 대한 기술분석을 통하여 우리실정에 적합한 핵연료주기 TRU/FP 폐기물의 감용 및 재활용 공정에 대한 개념 및 단위공정을 도출하였다. 각 단위기술에 대한 기초특성 실험을 통하여 공정의 성능을 평가하였고, 핵연료주기 TRU/FP 폐기물 감용 및 재활용공정 flowsheet 타당성 검증을 위한 시험장치를 제작하여 본 연구에서 제안하였던 종합공정의 타당성을 검증하였다.
- TRU/FP 고체폐기물 고감용을 위한 전처리기술 특성 분석을 통해 사용후핵연료 hull의 물리화학적/방사능적 특성을 파악하였으며, 전기화학적 방법에 의한 사용후핵연료 hull의 전처리 기초실험을 수행하였다. 또한 영국의 AEA Technology와의 국제공동연구를 통해 고체폐기물의 고감용 공정에 대한 선진기술의 효율적인 확보를 도모하였고, 고체폐기물 고감용 최적공정의 도출 및 공정/장치의 예비 개념설계를 수행하였다.

(4) 핵연료주기 환경친화성 평가연구(1997 년)

- 1차연도(1997 년)에 수행된 연구로 환경친화성을 정량적으로 평가할 수 있는 방법론 설정에 중점을 두었다. 방법론의 설정은 다음과 같은 단계를 거쳐 이루어졌다.
 - 평가 대상 시나리오의 선정

- 시나리오를 평가할 환경친화성인자의 도출
- 환경친화성인자의 정량적 평가방법 개발
- 정치·사회적 평가인자의 도출 및 평가방법 개요
- 평가 대상 시나리오는 직접처분연료주기, 경중수로연계연료주기, 재활용연료주기 등을 선정하였다. 환경친화성인자는 부지소요량, 방사선적 영향, 비방사선적 영향으로 분류되었으며, 각각에 대해 정량적 평가방법을 개발하였다. 또한 정치·사회적 측면의 평가인자들로는 국민수용성과 핵비확산성을 포함하였으며, 이의 정량화 방법을 모색하였다.
- 아울러 핵연료주기 발생폐기물의 재활용 위해도 평가시스템의 개발을 위한 기초연구를 수행하였다.

제 2 장 국내·외 기술 개발 현황

제 1 절 유기성 폐기물 분해처리 기술

1. 서문

일반 산업뿐만 아니라 원자력 산업 분야의 화학공정 산업과 관련되어 발생하는 유기성 유해폐기물의 안전한 처리가 항상 문제로 대두된다.

일반산업에서 발생하는 유기성 폐기물은 매우 다양하며, 액체나 슬러지가 아닌 다른 형태로 더욱 흔하게 발생하게 된다. 이들 중 더욱 처리가 곤란한 폐기물은 염소화 방향족 용매, 농약 잔류물, 페놀, polychlorinated biphenyls (PCB's) 등이다[2.1.1].

원자력 산업분야에서는 화학적으로 유해할 뿐만 아니라 방사능을 함유하고 있는 혼성 폐기물 (mixed waste)이 발생되며, 그것들은 휴지, 장갑, 플라스틱류 및 핵연료 재처리 시 발생하는 유기 용매 등이다[2.1.2]. 핵연료주기 시설로부터 발생하는 방사성폐기물은 화학적 특성이 다양하고 장반감기 핵종을 함유하고 있어, 인체에 대한 위해도가 매우 크기 때문에 고도의 처리기술에 의한 폐기물의 관리기술이 요구된다.

현재 분해성 유기폐기물을 처리하기 위한 다양한 산화 분해 공정이 개발되었거나 개발 중에 있으며, 이 공정들의 궁극적인 목적은 적절한 열역학적 경로를 이용하여 유기 물질을 무해한 이산화탄소 및 물로 변화시켜 비교적 소량의 안정한 무기 방사성폐기물로 변형시키는 것이다.

전통적으로 유기물을 함유하고 있는 방사성폐기물의 감용 처리를 위한 한가지 방법으로 소각이 사용되고 있으나, 설비비 및 운전비가 비교적 높으며, 고온에서 운전되기 때문에 장치의 부식문제 등이 따른다. 또한 운전 조건에 따라 유해한 방사성 입자를 포함한 배기체가 발생할 가능성이 있다[2.1.3]. 이러한 열적 방법인 소각공정을 대체할 수 있는 유기 방사성폐기물의 습식 분해처리 방법으로 화학적, 생물학적, 광화학적 및 전기화학

적 공정에 관한 연구가 많은 나라에서 수행되고 있다. 또한 비교적 광범위하게 사용되지는 않지만 임계수에 의한 분해 및 전자빔을 이용한 분해 처리 공정에 관한 연구도 계속되고 있다[2.1.4].

본 절에서는 몇 가지 습식 분해처리 공정에 대한 국내·외 기술현황을 조사하여 기술하였다.

2. 해외의 연구개발 현황

가. 화학적 분해기술

(1) 산 침지 [2.1.5, 2.1.6]

산 침지 (Acid Digestion) 공정은 유기성 고체 물질을 탄화시키는 고농도 황산의 탈수 작용과 탄소를 산화시키는 질산을 사용하는 폐기물 처리 방법으로 이 공정은 미국과 독일에서는 상업 규모의 플랜트 조업과 같은 많은 경험을 가지고 있고, 일본에서도 사용되고 있다.

일본에서 산 침지 시설은 공급기, 침지조, 소성기 및 배기체 처리 장치로 이루어져 있다. 작게 분쇄된 폐기물과 황산의 혼합 슬러리가 침지조로 공급된다. 폐기물은 탄탈륨 및 유리로 라이닝한 탄소강으로 제작된 침지조 내에서 250 ℃로 유지되는 질산 및 황산 혼합 용액에 의해 산화 분해된다.

발생된 증기와 SO_x 및 NO_x 기체는 제습기, 흡수제 및 가스 세척탑을 사용하여 처리한다. 흡수된 황산 및 질산은 침지 공정에 재사용하기 위해 증발 공정으로 회수한다. 침지조의 바닥에서 배출된 잔류물은 약 500℃에서 소성 시킨다. 소성과정 동안 잔류물로부터 발생하는 황산은 응축기를 통과시켜 공정에서 재사용 한다.

따라서 본 공정은 내부식성의 재질로 장치를 제작해야하고 이 공정에 의해 유기물이 분해되는 동안 유독성 기체가 생성되므로 배기체 처리장치가 요구되는 등 투자비가 비싼 단점이 있다. Hexane 및 TBP와 같은 일부 유기폐액은 효과적으로 처리할 수 있으나, trichloroethane 및 toluene 등은 이것들이 용액 내에서 분무화에 의해 분산되지 않을 경우 잘 분해되

지 않는다고 보고되어 있다.

(2) Fenton 산화 [2.1.7~2.1.12]

Fenton 산화분해 공정은 전이금속 촉매 하에서 산화제로써 과산화수소수를 사용하는 기술로 약 100년 전 Fenton에 의해 최초로 확립되었으며, 다양한 유기화합물의 분해에 적용되고 있다.

이 공정은 전이금속촉매에 의해 OH 라디칼을 생성시키고, 이 라디칼이 유기물과 매우 빠르게 반응하여 유기물의 분해를 일으키는 원리를 이용하고 있으며, 근본적으로 상온 상압에서 가동됨으로써 안전하고 회분식으로 2~3 시간 이내에 유기물의 높은 제거효율을 얻을 수 있는 장점이 있어서 원자력 및 관련 산업에서 발생하는 다양한 폐기물처리에 적용할 수 있는 효과적인 공정임이 입증되고 있다.

1980년대 초에 미국의 Savannah River Lab., 스웨덴의 ASEA-ATOM 및 일본의 NAIG 등에서 전이금속촉매와 과산화수소수를 사용하는 Fenton 산화분해가 divinylbenzene이 가교된 polystyrene 형태의 양이온 및 음이온교환수지를 대상으로 기술이 적용되었으며, 20~30 ppm 농도의 구리 및 철 촉매를 사용하고 교반되는 반응조 내로 과산화수소수를 공급해줌에 의한 발열반응으로 인해 거의 100 °C를 유지하면서 2~3시간 이내에 대부분의 탄소가 분해 및 용해되었다. 또한 전이금속 촉매로 철을 사용하고 35 % 과산화수소수를 적용하는 습식산화분해공정 (100 °C, 100-200 kPa)을 통해 이온교환수지 및 슬러지를 95-98 % 까지 분해시킬 수 있음이 보고되었다.

일본의 JGC Corporation에서 수행한 odourless kerosene (OK)의 분해는 TBP의 경우보다 훨씬 어려웠으며, 이는 과산화수소수/촉매/소수성 물질과의 물리적 접촉이 어려운데 있음을 제시하고 있다.

또한 1980년대 말부터 중저준위 유기방사성폐기물으로써 슬러지 폐기물 (양이온 및 음이온 Powdex 수지, 금속산화물, 소석회, Pu, Co-60, Cs-137 등이 혼재)의 Fenton 산화분해에 대한 파일럿 실증연구가 영국에서 수행

되었으며, Winfrith에 batch 당 200 kg의 슬러지 폐기물을 처리할 수 있는 시설을 가동 중에 있다.

일본의 Toyo Engineering에서는 Cs-137, Mn-54 및 Co-60로 오염된 저준위 유기방사성폐기물을 대상으로 전이금속촉매로 약 500 ppm의 구리를 사용하고 산화제로 산소를 적용하는 기포탑에서 다양한 유기성 고체폐기물 (polyethylene, 고무장갑, 이온교환수지)을 분해하는 연구를 수행하였으며, 이 공정을 통해 80 % 이상의 분해효율을 얻었다. 1985년에는 60 L 규모의 파일럿 시설에서 실증 시험을 수행하였다.

나. 광화학적 분해기술

미국 및 영국에서 유기폐액을 분해하는 하나의 공정으로써 광화학적 산화공정을 연구 중에 있다. 이 공정은 특히 제염폐액과 같이 비교적 저농도의 유기 착화제가 포함된 수용성 폐액을 분해시키는데 사용된다.

그러나 UV 광만을 이용하는 광 산화 반응은 일반적으로 그다지 효율적이지는 못하다고 알려지고 있다. 따라서 현재 대부분의 연구는 전이금속촉매 또는 과산화수소수 또는 오존을 함께 사용함에 의한 상승효과 또는 세 가지 모두 (UV광, 과산화수소수 또는 오존, 금속 촉매)의 연속적인 사용에 의해 분해 효율을 증진시키는 고도 산화처리 공정 개발에 목표를 두고 연구가 진행되고 있다.

고도 산화법은 폐기물 중의 유기화합물을 처리하는데 있어서 Fenton 산화법과 아주 유사하여 최근 많은 관심을 갖고 연구가 진행되고 있다[2.1.13~2.1.20]. 산화제 (H_2O_2 , O_3 등)에 UV를 조사하여 산화력이 뛰어난 OH 라디칼을 생성하며 이 OH 라디칼이 물에 용해되어 있거나 분산 상태로 존재하는 유기화합물과 반응하여 산화분해 시키는 기술이다. OH 라디칼의 산화력 (전위차: 2.80 V)은 Fluorine (전위차: 3.03 V) 다음으로 가장 강력하여 유기물이 단계적인 라디칼 반응을 통하여 CO_2 와 H_2O 로 완전 분해될 수 있는 특성을 가지고 있다.

현재까지 미량의 유기물에 대하여 Fe/O₂/UV 및 O₃/UV 계를 사용함에 의해 광분해 공정이 성공적임이 입증되고 있다. 이 기술을 사용하여 초기 농도가 100에서 1000 ppm 인 pentachlorophenol, resorcinol 및 TNT에 대하여 UV/O₃ 계로 높은 분해율을 얻었다고 보고되고 있다[2.1.21].

(1) H₂O₂/UV 공정

H₂O₂에 UV를 조사하여 OH 라디칼을 생성시키는 방법이다. H₂O₂/UV 공정의 중요한 변수로는 H₂O₂의 초기농도, 폐기물 처리량, quantum yields, 균일 반응계, 사용 전기에너지, 유기물의 종류 등이 있다. H₂O₂의 초기 농도는 OH 라디칼을 빨리 생성시키는 개시제로 작용하지만 필요 이상의 H₂O₂는 OH 라디칼의 반응억제제로도 작용한다고 알려져 있다. 또한, H₂O₂의 광분해 속도는 pH에 민감하고 혐기성 조건에서 잘 일어난다고 알려져 있다. 현재까지 주요 적용 대상 물질로는 염소화 탄화수소, 페놀 화합물을 비롯하여 각종 화합물로서 이들의 분해에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다.

(2) Ozone/UV 공정

오존 광산화법은 UV 에너지를 사용하여 인위적으로 오존의 분해 반응을 가속화시켜서 OH 라디칼을 생성시키는 방법으로 폐수처리뿐만 아니라 수돗물의 마지막 살균처리 과정에서 많이 사용되고 있다. 용존 오존의 광분해 반응기구는 Taube와 Peyton, Glaze 등에 의하여 연구되었으며 두 단계의 반응이 제안되고 있다.

용존 오존은 자외선 에너지에 의하여 광분해되며 초기 반응으로 중간물질인 과산화수소가 생성된다. 생성된 과산화수소의 짝염기 (conjugate base)인 HO₂⁻는 오존이 분해하는데 개시제로 작용하여 연쇄반응 과정을 거쳐 OH 라디칼을 생성하게 된다.

Ozone/UV 방법에 있어서는 유기물이 광자에 의해 직접적으로 분해되는 경로에 의해 제거될 수 있는 장점이 있으며 부분 또는 불포화 염소계 탄화수소를 쉽게 분해할 수 있어 그 활용범위가 크다. 하지만 오존의 용해도가 낮음으로 인해서 야기되는 제한된 물질전달 현상은 Ozone/UV 공정개

발의 기술적인 문제점으로 남아 있다.

(3) O₃/H₂O₂/UV 공정

O₃/H₂O₂ 산화법은 Peyton에 의해 연구 검토되었으며, Hart와 Hoigne 등은 과산화수소의 짝염기 (conjugate base)인 HO₂⁻가 오존을 분해할 수 있는 개시제로 작용하여 OH 라디칼을 빠르게 생성할 수 있다고 하였다.

Ozone/H₂O₂/UV 방법은 오존과 H₂O₂, UV를 각각 사용하는 것보다 혼합하여 사용하는 것이 더욱 상승 효과 (synergistic effect)가 있음이 보고되었고 또한 오존의 물질 전달 속도도 오존 단독으로 사용하는 것보다 훨씬 높은 것으로 알려져 있다. 연구의 주요 처리대상 물질로는 VOC (Volatile Organic Chlorides)와 BTX (Benzene, Toluene, Xylene) 등으로 오염된 지하수였으며 짧은 시간에 높은 효율 (98% 이상 제거율)을 보였다.

(4) TiO₂/UV 공정

광촉매 분해 (photocatalysis degradation) 공정으로 TiO₂ 등의 광촉매와 UV에 의한 광산화 반응은 그 반응기구가 복잡하지만 Band-gap 모델이 일반적으로 받아들여지고 있다. Bandgap 에너지보다 큰 에너지 (hv)가 TiO₂에 조사되면 valence band의 전자 (e⁻)가 여기되어 conduction band로 전이되고 valence band 에는 전자부족상태인 양공 (h⁺)이 생성되어 이들이 TiO₂ 입자의 표면으로 이동하게 된다. 이때 TiO₂ 입자 표면에 있는 물이나 OH⁻ 등과 h⁺가 반응하여 OH 라디칼을 생성하게 되고 이들이 입자표면에 흡착되어 있는 유기화합물과 산화분해 반응을 하여 CO₂와 H₂O, HCl 등의 무해한 물질을 생성한다.

광촉매로는 분말 가루 형태의 TiO₂, ZnO, Fe₂O₃ 등이 사용되고 있으며, 염소계 유기화합물의 분해뿐만 아니라 질소화합물이나 페놀화합물에 대해서도 많은 연구가 수행되었다. 하지만 TiO₂를 가장 효과적으로 고정화시킬

수 있는 방법, 반응속도를 향상시키기 위한 촉매 개발 및 반응 조건 연구, 그리고 부산물 생성 억제기술에 대한 기술적인 문제가 과제로 남아있다.

다. 초임계수 산화 분해기술

초임계 상태에 의한 폐기물 처리는 습식 산화와 유사하지만 폐기물을 고온, 고압 상태, 즉 임계점 이상을 유지시켜 산화 처리하는 데에 차이점이 있다. 물이 초임계점 (373.98℃, 220.01 atm) 이상에서는 우수한 용매 역할을 하여 모든 유기화합물을 쉽게 용해시키기 때문에 이 상태에서는 물과 유기화합물, 산소가 균일 반응물질을 이루는 단일계 (single phase)가 된다. 초임계수 산화에 있어서 유기물, 공기, 물은 30 MPa, 400~600 ℃의 온도범위에서 혼합물로 섞이게 되고 이로 인해 유기물이 자발적으로 연소될 수 있게 되어 화학 반응이 보다 쉽고 빨리 일어난다고 보고되고 있다 [2.1.22]. 이러한 조건에서 무기 성분은 공정 유출수로 침전되어 나오고 유기 성분의 분해효율은 99.999% 이상이 된다.

초임계 상태에서의 특성을 살펴보면 유기화합물의 용해도는 임계점 이상에서 급속히 증가하게 되어 균일 혼합물을 형성하게 되고, 물의 질량은 감소하는 것으로 알려지고 있다. 하지만, 일반적으로 상온에서 물에 잘 용해되는 무기화합물 (염기)은 초임계 상태에서 오히려 잘 용해되지 않는 경향이 있고 유체의 점도는 감소하게 되며, 물의 표면장력은 거의 무시할 수 있게 되어 유기화합물이 고체표면의 미세 기공 (micropore) 구조에 쉽게 들어가 반응속도를 가속화시킨다.

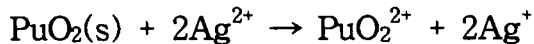
본 공정의 장점은 빠른 산화속도, 짧은 체류시간 및 무기성분은 배출수로부터 효과적으로 제거될 수 있다는데 있다. 반면에 단점으로는 고압이 필요하기 때문에 정밀하고 고도화된 장치 및 기술이 필요하며, 고온으로 조업하기 때문에 부식문제가 따르는데 있다. 또한 고체폐기물은 비교적 작은 입자의 슬러리 형태로 반응 지역 내로 유입시켜야 하는 제한적 요소를 지니고 있다.

라. 전기화학적 산화분해 기술

(1) 개요

(가) 역사적 배경

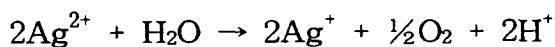
전기화학적 산화공정은 질산용액 내에서 PuO_2 의 상온 용해를 수행하는 일부 연구개발 과정으로부터 발생되었다. 원래 PuO_2 의 용해는 매우 격렬하게 비등하는 산 혼합용액의 사용 없이는 매우 어렵다고 알려져 왔다. 1985년 Bray 등[2.1.23]과 1986년 Bourges 등[2.1.24]이 PuO_2 를 실온의 질산에서 강력한 산화제인 $\text{Ag}(\text{II})$ 또는 $\text{Co}(\text{III})$ 를 이용하여 다음과 같이 용해시켰다고 보고하였다.



PuO_2 의 용해는 전기화학적 반응조의 양극실에 질산 및 질산은을 혼합하여 채우고 전류를 흘려줌에 의해서 제조되는 강력한 산화제인 Ag^{2+} 의 생성에 의해 효과적으로 진행된다. 이렇게 생성된 Ag^{2+} 이온은 고체의 PuO_2 를 용해성의 PuO_2^{2+} 로 빠르게 산화시킬 수 있으며, 자신은 Ag^+ 로 환원된다. 환원된 Ag^+ 는 양극에서 다시 산화되고 더욱 많은 PuO_2 를 계속하여 용해시킨다. 따라서 은 이온은 전해반응조에 공급하는 전력과 고체 PuO_2 사이에서 매개체로 작용하지만 자신은 소모되지 않는다. 이러한 산화제의 연속적인 재사용은 적절한 양의 은이 요구되는 실제적 용해공정의 개발을 가능하도록 하였다.

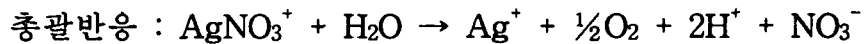
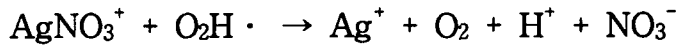
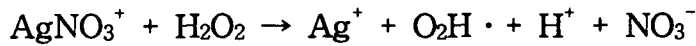
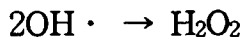
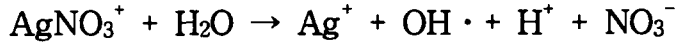
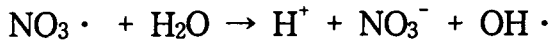
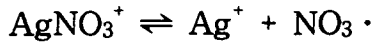
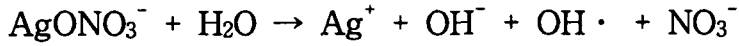
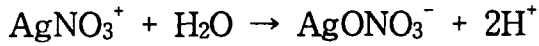
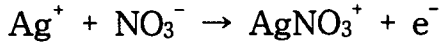
(나) $\text{Ag}(\text{II})$ 이온

Ag^{2+} 이온은 매우 강력한 산화제 ($E^\circ = 1.98 \text{ V}$)로써 오존, persulphate 및 불소와 같은 화학 종보다 더 강한 산화력을 갖는다. 상온에서 Ag^{2+} 이온은 산성 용액 내에서 비교적 안정하며, 다음과 같이 물의 산화에 의해서 산소가 발생되면서 천천히 분해된다.



$\text{Ag}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ 반응의 속도론적 고찰이 Po 등[2.1.25]에 의해 연구되었으며,

반응기구는 다음과 같음을 보였다.



질산용액 내에서 존재하는 Ag^{2+} 이온은 AgNO_3^+ 의 암갈색 착화물을 형성시키고, 물과 반응하여 OH 및 NO_3 라디칼을 포함하는 고 반응성 중간체를 생성시키는 몇 가지 경로로 진행된다. NO_3 라디칼은 양극에서 NO_3^- 의 직접적인 방전으로부터도 발생되며, NO_3 라디칼에 의한 Ag^+ 의 산화가 AgNO_3 용액의 양극산화 동안 발생하는 기본 반응으로 가정되어져 오고 있다[2.1.26].

양극에서 Ag^+ 의 산화속도는 단지 물질전달지배로 알려져 왔으며, 질산에서 AgNO_3 의 우수한 용해도와 관련되는 이 사실은 높은 전류효율로 Ag^{2+} 의 매우 효과적인 생성을 가능하게 하는 요인이 된다.

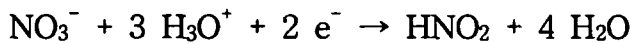
양극 전해질 내에서 은의 소모는 전혀 없다. 은은 전해셀로 공급되는 전력과 분해되는 유기폐기물 사이에서 매개체로 작용한다. 산화분해 공정이 정상상태에서 가동되고 있을 때 양극용액 내에서 Ag^{2+} 이온은 생성되자마자 매우 빠른 속도로 반응하기 때문에 Ag^{2+} 이온의 농도는 실제로 매우 낮게 된다. 백금 전극 상에서 $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^{2+}$ 로의 산화반응에 대한 활성화 에너지는 거의 0 이고, Ag^{2+} 이온 생성 속도는 bulk 용액으로부터 양극 표

면으로 Ag^+ 이온의 전달 속도에 의해 거의 지배된다. 백금 전극 상에서 Ag^{2+} 의 용이한 생성과 함께 용액 내에서 이러한 빠른 반응은 높은 전류밀도에서조차도 본 산화 공정이 거의 이론적인 전기화학적 효율로 가동될 수 있는 결과를 제공한다.

양극 전해용액 내에서 총괄적인 반응은 유기물이 양극 상에서 직접적으로 산화된다고 생각하는 것과 일치한다. Benzene의 산화를 예로 들면,



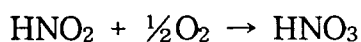
실제로 상기의 반응은 백금 양극표면에서 직접 수행될 수도 있지만 매우 낮은 전류밀도로 행해진다. H_3O^+ 이온은 대개 2~3 V로 전해셀에 인가되는 전위의 영향하에서 격막을 통해 음극 전해용액으로 이동하게 되고 양극에서 음극으로 전류를 이동시킨다. 음극에서는 다음과 같이 질산이 아질산으로 환원된다.



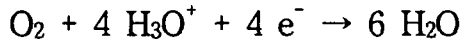
아질산의 농도가 증가하게 되면 일부는 NO 및 NO_2 로 더욱 환원될 수 있다.

음극 재질 또한 질산의 환원 반응에 대해서 가장 낮은 과전압을 나타내는 백금으로 도금한 전극이 선정될 수 있다. 이 결과로 약 0.15 V의 셀 전위를 낮출 수 있고 이것은 전체의 약 7%에 해당된다. 그러나 이러한 전위에 있어서의 비용 절감은 백금도금 음극의 고 비용으로 인해 높은 셀 전위를 필요할지라도 만족할만한 성능을 나타내는 스테인레스강과 같은 대체전극의 비용과 비교하면 차이가 미미할 것임에 틀림없다.

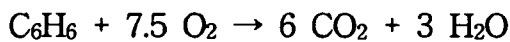
음극 전해용액은 음극전해조와 다음과 같이 아질산 및 산화 질소를 질산으로 재 산화시키기 위해 공기 및 산소가 사용되는 재생 계통 사이를 순환한다.



피할 수 없는 미미한 손실을 고려하지 않는다면 양극용액에서 질산의 소모는 전혀 없다. 본 산화 공정의 양극/재생부 사이의 반응은 다음과 같이 단순화하여 표현할 수 있다.



Benzene의 산화반응을 예로들면 전체 공정을 통한 반응은 다음과 같이 생각될 수 있다.



상기 반응은 양론적으로 연소와 동일하며, 약간은 일산화탄소가 생성될 수 있다.

(다) 공정의 적용 범위

① 분해대상 유기물

분해대상 유기물로는 지방족 및 방향족 탄화수소, 페놀, 유기 인계 화합물, 유기 황계 화합물과 polychlorinated biphenyls (PCB's)를 포함하는 염소화 지방족 및 방향족 화합물이 포함된다.

이와 같은 유기물의 분해 시 발생하는 $\text{CO}_2 + \text{CO}$ 를 측정하여 전해셀에 가해진 전류량으로부터 계산된 이론적인 분해량에 의해 결정되는 공정의 효율은 일반적으로 매우 높은 것으로 알려지고 있으며, 최적 조건에서는 100%에 육박하는 것으로 나타나 있다. 후자의 경우 소량의 NO_x 가 양극 전해용액으로 거의 항상 발생되며, 이것은 질산이 산화에 직접적으로도 개입하는 것을 예시한다고 말할 수 있다. 직접적인 반응으로부터 생성되는 질산 환원물은 강력한 산화력을 지닌 양극 전해용액 분위기에서 재 산화되고 양극 전해용액은 NO_x 로의 미량의 손실을 제외하고는 거의 소모가 없다.

② 무기 이종 원자

유기 황 및 인은 각각 sulphate 및 phosphate로 산화된다. 이들 음이온들은 산화 공정에 방해가 되지 않는다. Sulphate의 존재는 자체

로써 강력한 산화제인 persulphate로의 산화가 양극에서 발생할 수 있다는 측면에서 유리하며 persulphate에 의한 유기물의 산화는 Ag(I) 이온에 의해 활성화된다고 알려져 있다.

폐기물 흐름에서 금속은 다양한 형태 (산화물, 염, 착화물, 유기 금속 등)로 발생되지만 질산 및 강력한 산화조건의 조합의 결과로 양극 전해용액 내에서 용해되고 수용액 내에서 안정화되는 가장 높은 산화 상태까지 산화된다. 양극 전해용액 내 금속 이온의 존재는 유해한 것은 아닌 것으로 알려지고 있으며 어떤 경우, 높은 산화가 상태에 있는 금속이온 (즉, Mn, Cr 등)이 산화제가 될 때에는 오히려 이득이 될 수 있다.

(2) 각국의 연구개발 현황

영국과 미국을 중심으로 매개체를 이용한 전기화학적 매개산화분해법 (Mediated Electrochemical Oxidation, MEO)의 기술은 기초연구단계 및 최적조건 선정을 거쳐 일부 유기성 액체폐기물을 대상으로 파일럿 실증 단계까지 이르렀다. 또한 광범위한 유기물을 대상으로 분해특성을 조사하여 각각의 유기물에 대한 분해 가능성 및 분해성능과 같은 자료를 축적하였다. 이들 나라 이외에 프랑스, 독일, 일본 등에서도 MEO에 대한 연구는 진행되고 있으며, MEO 및 유기물 분해 시 반응기구에 대한 이해와 최적화 조건을 찾는 연구단계에 있다.

앞에서도 이미 언급했지만 MEO 연구 개발의 단초는 1985년 Bray 등 [2.1.23]과 1986년 Bourges 등[2.1.24]이 끓는 강산 혼합액을 사용하지 않고서는 용해시키기 어려운 PuO_2 를 실온의 질산에서 강력한 산화제인 Ag(II) 또는 Co(III)를 이용하여 용해시켰다고 보고한 것에 있다. 이후 영국과 미국을 중심으로 방사성 유기폐기물 감용 기법의 수단으로 개발되기 시작하였으며, 유기물에 대한 분해효율의 우수성을 입증하였다. 더 나아가 화학적으로 유해한 유기성 폐기물의 소각 시 발생할 수 있는 문제점 등을 해결할 수 있다는 점에서 고무, 플라스틱, 폴리우레탄, 이온교환수지, 각종 윤활유, 직물류 및 재처리 공정에서 발생하는 용매에 이르기까지 그 대상

유기물의 영역이 넓혀지고 있다. 즉 비교적 저온에서 작업을 하기 때문에 휘발이나 미반응 폐기물 방출의 가능성을 줄일 수 있다는 점, 대기압 또는 그 이하의 압력 하에서 작업을 하기 때문에 예기치 못한 유해 기체의 방출 가능성을 줄일 수 있다는 점, 전류의 차단으로 반응을 바로 중지시킬 수 있는 등 조업을 조절할 수 있다는 점 및 다양한 형태의 폐기물에 대하여 비교적 동일한 운전 조건으로 작업할 수 있다는 점에서 MEO에 의한 유기성 폐기물의 완전 산화 분해에 대한 연구는 활발히 진행되어 오고 있다.

현재 MEO 연구에 사용하는 매개체로는 비교적 산화력이 큰 Ag(II)와 Co(III) 외에 Ce(IV), Mn(III) 그리고 Fe(III) 등이 있으며, 산 용액으로는 HNO₃, H₂SO₄ 또는 HClO₄ 등이 사용되고 있다. 지금까지의 다양한 실험을 통하여 이들 금속이온/산 용액의 조합들 중에서 AgNO₃/HNO₃ 계가 전류 효율성이 가장 높고, 최적의 조건하에서는 100% 또는 그 이상의 전류 효율을 얻을 수 있으며 또한 거의 모든 유기물을 완전히 산화 분해시킨다고 알려져 비교적 널리 사용되고 있다. AgNO₃/HNO₃ 짝의 특징을 간략히 보면 다음과 같다. 양전해질에서 질산 소모는 대부분 소량의 NO_x 기체 발생에 따른 것 이외에는 거의 없으며, 음전해질에서도 HNO₂와 NO_x가 발생하지만 공기 또는 산소를 불어넣어줌으로 해서 HNO₂와 NO_x 기체에 의한 유해 문제를 해결하고 있다. 또한 염소 화합물 분해 시 염소 이온은 AgCl의 입자로 침강하지만 그 양은 아주 적으나, 대부분 산화물이나 양극 반응에 의해 염소 기체로 산화되기 때문에 전류 효율을 저하시키는 요인이 된다.

CoSO₄/H₂SO₄ (Co³⁺/Co²⁺, E_o=1.92V_{SHE}) 계는 AgNO₃/HNO₃ (Ag²⁺/Ag⁺, E_o=1.98V_{SHE}) 계에 비해 전류 효율이 낮지만, Co(III)/Co(II)의 비가역적 특성에 의해 음극에서 Co(III)의 환원이 억제되기 때문에 전극 격막이 필요 없다는 점과 음극에서 수소 기체가 발생하며 Co로 침전되지 않는다는 점에서, AgNO₃/HNO₃ 계와 함께 MEO 공정으로 많이 이용되고 있다. 그

러나 $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ 계와 $\text{CoSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 계를 제외한 금속이온/산의 조합은 분해 및 전류효율이 낮아 부분 산화 등과 같은 연구 외에 완전산화 분해연구에는 거의 활용되지 않고 있다.

해외에서는 위 두 가지의 금속이온/산 조합을 갖는 계에서 유기성 유해 폐기물의 분해에 대한 기초 연구 및 더 나아가 실용화를 도모하고 있으며, 따라서 본 연구에서는 주로 이들 계의 사용에 의해 진행된 해외의 연구개발 현황을 각 나라별로 살펴보았다.

(가) 영국[2.1.27]

AEA Technology에서 집중적으로 연구 및 실용화를 꾀하고 있으며, 다음과 같이 실험실적 규모로부터 파일럿 실증규모에 이르기까지 유기물의 양과 종류를 넓혀가면서 상용화를 위해 기술개발 노력을 경주하고 있다.

- a small-scale experiments in glass laboratory cells : 소규모 실험을 위한 H-cell
- a small laboratory version of a commercial membrane electrolyser : ICI (Imperial Chemical Industries)가 제작한 FM01 LC cell을 이용한 bench scale 실험장치
- FM21 rig cell : ICI의 FM21 SP 전해반응기를 부착한 실증규모 장치

H-cell과 FM01 cell을 이용하여 용매나 이온교환수지 또는 셀룰로오스 종이에서 Pu과 U을 회수하는 실험에서부터 전극의 재질 및 $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ 용액 조건하에서 온도, 산 농도, 전압 및 전류 밀도 등과 같은 반응 변수의 최적조건을 구하는 실험, 더 나아가 각종 유기성 폐기물의 적용 가능성 및 반응 조건에 따른 분해율 등을 측정하였다. 이때 사용한 양극의 재질로는 Pt이고 음극의 재질로는 Pt, Ti 또는 stainless steel 등을 사용하였고, Du Font의 Nafion 324를 격막에 주로 사용하였다.

영국에서의 연구는 상업화에 필요한 기초 자료를 습득하는 데 초점을

맞추고, 최대 4A의 전류를 이용하는 H-cell과 FM21 cell의 1/40의 규모로 최대 60A의 전류를 사용하는 FM01 cell을 이용하여 다양한 폐기물 분해에 대한 최적의 조건과 기반 화학을 연구하였으며, FM21 rig cell을 통하여 상업화 완결에 필요한 화학공정 변수 등을 점검하고 있다. FM21 rig cell은 2000A의 전류로 하루에 5 liters의 용매를 처리할 수 있는 규모이며, 최종적 상업용 단계인 FM21 SP은 하루 75 liters의 유기성 폐기물을 처리하고자 하는 규모이다. 상업화 단계인 FM21 SP는 다음과 같이 3 종류의 처리 장치를 염두에 두고 있다.

- Mobile Plant (self-contained)
- Transportable Plant (modular/containerised)
- Major Static Plant (modular)

이들 장치는 화학무기(Chemical Warfare Reagent)를 연간 50에서 100 ton 까지 처리할 수 있도록 구상되었다.

(나) 미국

미국에서의 MEO 연구는 WSRC[2.1.28]와 LLNL[2.1.29]에서 진행되고 있으며, WSRC에서의 연구는 하루에 50 mL의 용매를 처리할 수 있는 소규모 실험실적 전해장치를 이용하여 $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ 용액 하에서 TBP (tributylphosphate), TPB (tetraphenylborate), benzene 등을 대상으로 반응기구, 분해율, 중간생성물, 처리용량 및 반응의 한계 등과 유기물에 따른 포화도, 온도, 조업 전압, 전류 밀도, 산의 종류 및 농도 그리고 전극 성분 등을 변수로 한 반응에서의 최적 조건을 구하였다. LLNL에서의 연구는 이론적 배경을 위한 기초 단계에서부터 실제 공정 상에서 필요한 자료 구축에 이르기까지의 연구가 진행되어 왔다.

1991년 파일럿 규모의 물질전달 조건을 모사할 목적으로 RCA (Rotating Cylindrical Anode)를 이용하여, 양극 전해질 용액과 양극 표면에서의 $\text{Ag}(\text{II})$ 생성 및 소멸에 대한 연구와 ethylene glycol을 대상으로 반응속도 상수와 물질 전달 계수를 이용하여 반응과정에 대한 예측을 하였다. 이후 반응 중

간생성물과 반응기구 등과 같이 $Ag(II)$ 와 유기물의 반응에 대한 이론적 기반의 구축 및 다공성 세라믹, Vycor microporous glass, Nafion 117 cation-exchange membrane 등의 전극 격막을 사용하였을 때의 전류 효율 등을 측정함으로써 산업용 분해장치를 위한 기초자료를 구축하였다.

실험 장치는 영국에서와 마찬가지로 소규모의 실험장치 (Nafion 117 양이온 교환막으로 격리된 H-cell)에서부터 ICI가 제작한 산업용 규모의 cell (FM21)에 이르기까지 여러 장치를 활용하여 연구초기에는 공정 모델화에 대한 연구를 수행하였으며, 이후 Rocky Flats Plant에서 발생하는 주요 혼성폐기물을 산화 분해시키기 위한 공정 개발 및 최적화 연구를 거쳐, 1995년에는 MWMF (Mixed Waste Management Facility)에 MEO 공정을 설치하고자 실증 규모의 공정 개발에 착수하였다. 이 개발과정에는 시약의 재활용과 분해 후 잔류 폐기물 및 방출 기체의 처리 등도 포함되었다.

$AgNO_3/HNO_3$ 외에도 $CoSO_4/H_2SO_4$ 계[2.1.30]를 이용하여 온도, 산 농도 및 전류 밀도의 영향을 조사하였으며, 절삭유 (trimsol), 셀룰로오스 (종이와 직물을 포함), 고무 (latex), 플라스틱류 (Tyvek, polyethylene, polyvinyl chloride), Biomass (bacteria) 등을 대상으로 거의 모든 유기물을 적절한 전류 효율로 산화 분해시킬 수 있음을 실험적으로 입증하였다. H-cell과 함께 MEO 기반 구축에 활용된 FM21은 일괄 또는 연속 방식에 의해 3000A의 전류로 시간당 0.5 kg을 처리할 수 있다.

2000A의 전류를 공급할 수 있는 bench 규모 실험을 통하여, 유기물의 산화 시 발생한 물을 증발기와 분별증류기를 이용하여 물을 제거하고, 침전된 $AgCl$ 을 93%까지 회수할 수 있으며, turbo-aerator를 사용하여 음극에서 발생하는 아질산을 95에서 99%의 질산으로 전환할 수 있음을 보였다. 1996년 현재는 액체 폐기물을 시간당 1 kg, 셀룰로오스 계통의 폐기물을 시간당 2 kg, 수용성 폐기물을 시간당 12.5 kg을 처리할 수 있는 장치를 설계 중이며, 1998년 저준위 혼성 폐기물의 처리시설에서 활용하고자 계획중이다[2.1.31].

(다) 독일[2.1.32, 2.1.33]

독일에서의 MEO 연구는 산업폐기물과 침출수에서 발생하는 연소성 폐기물의 처리를 위하여 두 단계의 공정을 확립하여 수행되고 있다. 첫 단계는 초임계 유체 (특히 이산화탄소)를 이용하여 유기 오염물질을 대상 폐기물로부터 추출하는 과정이고, 둘째 단계는 추출된 유기물을 전기적 산화분해에 의해 처리하는 과정이다.

전기적 산화분해로써 MEO 공정을 활용하고자 하였으며, 기초 실험으로 HNO₃ 또는 H₂SO₄ 용액 조건하에서 Ag(II), Co(III) 또는 Ce(IV)의 유기물에 대한 산화분해 반응성 실험을 수행하였다. 이때 사용된 대상 유기물은 PCP (pentachlorophenol), PCBs (polychlorinated biphenyls)와 Lindane (γ -hexachlorocyclohexane)로, 물과의 반응 및 온도 변수의 영향 그리고 금속 이온과 산의 조합 효과 등을 변수로 하여 연구를 수행하였다. 이를 근거로 1995년 현재 운영중인 실증 시험시설을 통하여 회분식 처리 방식과 연속처리 방식에 의한 산화반응 효율과 반응속도 등에 관한 연구를 수행하고 있다.

(라) 프랑스[2.1.34]

실증 시험시설과 비슷한 전기화학적 cell을 만들고 물에 난용성이면서 화학적 반응성도 낮은 지방족 탄화수소 등을 대상으로 AgNO₃/HNO₃ 계를 사용하여 산화 분해시키면서 그 반응기구에 관한 연구를 수행하였다. 또한 Ag(II) 생성 속도 등에 대한 이론적 모델을 제시하고, 단순하며 반응속도 등이 연구된 아세트산, 포름산 및 요소 등을 대상으로 Ag(II)와 유기물의 반응에 대한 기초적인 이해를 통해 MEO 공정의 성능평가 방법을 제시하였다. 더 나아가 유기화합물의 산화 반응속도와 용매에 대한 이온 강도의 영향 및 Ag(II)에 의한 요소의 분해 반응 시 반응기구 등과 같은 기초 화학분야의 연구가 진행중이다.

(마) 일본[2.1.35]

Fe(ClO₄)₂/HClO₄, Ce₂(SO₄)₃/H₂SO₄, Ce(ClO₄)₃/HClO₄, MnSO₄/H₂SO₄

및 $\text{CoSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 등과 같이 여러 금속 이온과 산의 조합을 이루어, 기질에 대한 선택적 산화반응성과 반응생성물의 수율을 기질의 산화전위 ($E_{s,ox}$)와 매개물질의 환원전위 (E_{red})의 상호관계에 의해 설명하였다. 이때 사용한 대상 유기물로는 toluene, *o*-, *m*-, *p*-xylenes, *p*-chlorotoluene, *p*-tolunitrile, *p*-nitrotoluene, *p*-methylanisole 등으로 용매, 온도, 농도 및 pH 등과 같이 반응조건에 따라 반응속도와 선택성이 달라짐을 확인하였다.

3. 국내의 연구개발 현황

일반 환경에서 폐수 등의 처리를 위한 습식산화 연구는 국내에서도 여러 대학 및 연구기관에서 비교적 활발하게 수행 중에 있다. 그러나 원자력 산업으로부터 발생하는 유기 방사성폐기물 습식 분해처리 기술의 연구 실적은 그에 비하면 미미하다. 방사성폐기물을 대상으로 하는 습식산화 분해처리기술 중에서도 Fenton 반응과 고도 산화처리 기술을 이용한 유기성 액체폐기물 (제염폐액 및 세탁폐액 포함) 및 이온교환수지 등의 분해에 관한 연구는 그럼에도 불구하고 수년 전부터 수행하여 경험을 축적하여 왔으나 전기화학적 방법에 의한 유기성 폐기물의 분해 연구개발 실적은 더욱 미미한 수준에 있다고 말할 수 있다. 단지 1992년부터 1995년까지 원자력연구소에서 재생성 LOMI 제염공정의 일부로써 유기 제염폐액의 분해를 위한 기초연구로 전기화학적 직접산화 및 Silver II에 의한 매개산화 연구를 수행한바 있을 뿐이다[2.1.36].

그러나 1997년부터 본격적으로 유기성 고체폐기물의 전기화학적 매개산화에 의한 분해기술 개발 연구를 수행하여 핵연료주기 시설로부터 발생하는 대상 유기폐기물으로써 셀룰로오스, 종이 wipes, polypropylene 방호복, polyethylene glove 및 latex 고무장갑 등을 선정하여 각각에 대한 분해성을 비교 평가하였으며, 전기화학적 산화분해 공정 조업조건을 선정하였다. 또한 분해공정에서 사용된 고농도의 질산 및 고가의 Ag를 회수하여 재사용하기 위한 분해/제염 폐기물 농축 및 화학제 재생 연구를 수행하여

질산용액 내에서 Ag를 전착에 의해 직접적으로 회수하거나 화학적 침전 방법으로 회수하는 공정을 확립함은 물론 질산 재생공정의 설계 및 운전 특성 파악을 위한 모사프로그램을 정립하고, 염 및 휘발성 물질이 질산 회수에 미치는 영향을 파악하였다[2.1.37~2.1.40].

4. 기술개발 사례조사에 대한 평가

현재 국내에서 수행중인 경중수로연계 핵연료주기 개발, 사용후핵연료 차세대 관리공정 개발, 사용후핵연료 시험 및 검사 등 원자력 연구개발 및 향후 핵연료주기 이용단계에서 고준위 사용후핵연료 잔여물, 분해성 α 오염 유기폐기물 (휴지, 플라스틱류, 장갑, 의류 등) 및 난분해성 α 폐기물 (사용후핵연료 hull/cap 및 HEPA 필터) 등 고준위 α 폐기물 발생하게 된다.

사용후핵연료 건식재활용을 위한 고준위 α 폐기물 처리기술은 해외에서도 기술개발 초기단계로써 프랑스에서는 TRU 오염폐기물을 천층 처분이 가능한 수준까지 제염하고 가치 있는 원소를 회수할 목적으로 실험실적으로 Silver II 용출 연구를 수행하였으며, 가압경수로의 hull, hot cell 해체 시 발생한 금속성폐기물, 조각재 및 슬러지 처리에 기술의 이용가능성을 제시하고 있다. 또한 기존의 습식 재활용 폐기물 분해처리 기술을 건식재활용 고준위 α 함유 유기성폐기물 분해처리에 적용하는 기술은 해외에서도 연구개발 사례가 전무한 실정이다.

습식 재활용 폐기물 및 저준위 β, γ -방사성폐기물 분해처리기술로 영국에서는 TBP/OK 등 유기폐기물 분해처리를 위하여 1988년부터 Dounreay 에 파일럿규모 (75 liter/day)의 전기화학적 매개산화 실증장치를 가동 중에 있으며, 미국에서는 Rocky Flats Plant의 혼성폐기물 처리를 위하여 LLNL에 3,000 A 용량의 bench 규모 장치를 설치하여 가동하는 등 파일럿 기술실증 단계에 있다.

고준위 α 함유 유기성폐기물 분해처리 기술의 적용으로 심층처분 대상 폐기물을 천층 처분 가능 폐기물로 대부분 전환시킴과 동시에 폐기물의

부피를 대폭 줄임으로써 처분비용을 감축하고, 유해한 유기성 폐기물을 분해시켜 무기물화 함으로써 처분안전성을 증대시킬 수 있을 것으로 기대되며, 관련한 국내 기술의 첨단화를 통해 후행핵연료주기 기술자립에 기여할 뿐만 아니라 유해한 산업폐물 및 폭발성 물질의 분해처리에도 이용 가능함으로 일반 산업으로의 파급효과도 매우 클 것으로 판단된다.

지금까지의 국내·외 기술개발 동향을 통해서 살펴본 유기성폐기물의 전기화학적 산화분해 기술개발 방향을 요약하면 다음과 같다.

- 본 기술은 다양한 오염폐기물 또는 유해폐기물의 분해처리에 적용이 가능하지만 공정에 가해주는 전류밀도의 한계로 인하여 분해 용량이 제한적이다. 따라서 충분한 처리 용량을 위한 고출력 전해반응기의 개발이 요구되고 있다. 또한 양극과 음극을 분리시키는 격막을 통해 상당량의 Ag가 누출되고 있으며, 분리막의 파열, 눈 막힘, 화학적 침식 그리고 방사선원에 의한 분해 문제, 고농도의 질산을 사용함에 의한 전해반응기의 부식 등을 해결하는 노력이 필요하다.
- 특정한 유기폐기물, 특히 할로겐 화합물의 분해 시에는 반응 중 생성되는 염소와 Ag 이온이 반응하여 AgCl로 침전되며, 용액 중 Ag 이온의 농도를 감소시켜 분해효율을 감소시키게 된다. AgCl 등 침전된 고형물은 전해조의 격막 및 정량펌프 등에 손상을 줄 가능성도 있다. 따라서 특정한 유기폐기물의 처리를 위해서 Ag(II)에 의한 분해공정에 상당하는 분해성능을 갖는 공정의 개발이 요구된다.
- 대부분 양극과 음극으로 백금이 사용되고 있으나, 장치의 대형화 시에는 전극비용이 매우 고가이다. 따라서 전극반응의 전위를 감소시킴으로써 총괄적인 에너지의 소비량을 감소시킬 수 있음과 동시에 장기간 동안에도 성능이 저하되지 않는 장수명 대체전극의 개발이 요구된다.

제 2 절 방사성 금속폐기물 재활용기술

1. 서문

방사성 금속폐기물을 재활용하기 위해서는 오염된 금속으로부터 방사성 물질을 제거하고 이를 평가해야 하며 이런 과정에서 발생한 폐기물을 안전하게 처리하는 복잡한 과정을 거치게 된다. 좀더 자세히 말하면 발생된 폐기물을 재질별 오염 특성별로 분류해야 하고, 오염 특성에 따라 적당한 방법으로 제염해야 하며, 이때 발생한 폐기물은 안전하게 처리해야 한다. 그런 다음 제염된 금속폐기물의 오염 정도를 재 측정하여 일반 금속과 같이 시장에 방출할 수 있는지 여부를 평가하게 된다.

따라서 본 보고서에서는 금속폐기물의 재활용에 필요한 핵심기술로서 오염금속의 제염기술, 제염 시 발생하는 폐기물의 처리기술 및 재활용성을 평가하는 기술 등에 대한 기술의 개요, 국내외 기술의 현황 등을 기술하고자 하였다.

2. 방사성 금속폐기물 제염기술

원자력시설에서 발생하는 방사성 폐기물을 재활용하기 위해서는 오염금속을 방출기준까지 방사능을 제거하는 제염기술이 아주 중요하다. 원자력시설의 가동 이력에 따라 방사성 금속폐기물의 오염 특성이 다르며 적용되는 제염기술도 매우 다양하나 이를 크게 분류하면 표면오염에 적용되는 표면제염기술과 휘발성 및 비중의 차이를 이용하는 용융 제염으로 크게 분류할 수 있다. 표면 제염기술은 다시 화학제염, 전해제염 및 물리제염으로 나눌 수 있으며 경우에 따라 이 세 가지 기술 중 2가지 이상을 조합한 복합기술도 있다. 또한 최근에는 레이저나 플라즈마 같은 높은 주파수의 에너지를 이용한 제염기술도 제시되고 있으나 구체적인 타당성이 입증된 상태는 아니다.

가. 표면제염기술

(1) 화학제염기술

화학제염기술은 금속표면에 오염된 방사능을 화학제를 이용해 용해시키는 기술이다. 방사능이 금속 표면에 느슨하게 부착되어 있지 않고 부식산화물 내에 고착되어 있는 경우에 주로 적용된다. 화학제염은 원자력 시설의 가동중 유지 보수시 작업자 피폭 저감을 위해서도 적용되나 이 경우에는 재질에 손상을 주지 않도록 아주 묽은 농도로 사용하게 되며 제염계수도 최대 수십 정도를 넘지 않는다. 이에 비해 재활용을 위한 제염기술은 재질 손상을 고려하지 않아도 되므로 제염계수가 최대가 되고 발생폐기물이 가장 처리하기 용이한 기술이 요구된다. 따라서 대체로 고농도의 화학제가 사용되며 이들을 요약하면 다음과 같다.

(가) 침수제염

대부분의 금속 폐기물은 원자력시설 해체시 발생되며, 금속 폐기물 재활용을 위한 화학제염기술은 크게 해체전 계통제염기술 및 해체후 제염기술로 나눌 수 있다. 사용되는 화학제로는 강산, 염, 착화제 및 유기용매에 이르기까지 매우 다양하다[2.2.2.1~2]. 염산, 질산, 황산 및 인산 등 강산은 아연과 같은 활성 금속을 제외하고 거의 모든 금속에 대하여 적용가능하며, 금속표면에 산화물 층이 형성되고 여기에 방사성 물질이 오염된 경우에 주로 사용한다. 비교적 저농도의 용액이 사용될 수 있고, 가격이 싸며, 빠르고 효과적인 장점이 있으나, 취급이 어렵고 폐기물 처리시 중화가 요구되며, 제염중 유독가스가 발생될 수 있는 단점이 있다. 강산 용액에 Na_2SO_4 , NaHSO_4 등의 염기를 혼합하여 사용하기도 한다.

옥살산, 시트릭산, EDTA 및 NTA 등의 유기산은 부식성이 적고, 안전하며, 취급이 용이하여 많이 사용되고 있으나, 고온에서 분해되기 쉽고 폐기물 처리가 어렵다. KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 및 H_2O_2 등의 산화제는 산화막으로 오염된 금속표면 제염시 전처리로 많이 사용되고 있다.

BWR 계통제염에 주로 사용되는 LOMI 제염은 부식산화막 내의 Fe^{3+} 이온을 용해성이 큰 Fe^{2+} 이온으로 환원시켜 제염하는 방법으로 1980년 대 이후 많이 이용되었다.

그런데 PWR 계통내부 처럼 크롬함량이 큰 산화막을 제거해야 하는 경우는 AP-AC, AP-Citrox, POD 및 AP/NP-LOMI 등 다단계의 제염공정이 주로 사용됨으로 많은 양의 2 차 폐기물이 발생될 뿐만 아니라 이들 제염법들은 주로 가동중 제염기술이므로 제염계수가 낮다. 그래서 일본에서는 제염효과가 크고 한 단계로 금속표면제염을 완료할 수 있을 뿐만 아니라 제염제를 재 사용함으로써 제염에 의한 2 차 폐기물을 획기적으로 줄일 수 있는 SC 제염법을 개발하였다. Ce^{4+} 이온의 농도가 2 - 5 mM 의 저농도 SC 용액은 해체전 계통제염에 주로 사용되며, 50 - 100 mM 의 고농도의 SC 용액은 해체후 부품 및 기기 제염에 사용되는 데, 얻을 수 있는 제염계수는 1,000 정도로써 매우 효과적이다. 이 SC 제염법은 JPDR 해체 프로젝트 수행 중 해체전 계통제염 및 해체후 부품제염에 사용된 방법으로써 제염효과가 뛰어나기 때문에 기술을 확보할 필요가 있다고 사료된다.

(나) 거품제염

거품제염은 화학제염의 운반자로서 세제 및 wetting agents에 의해 형성되는 거품을 이용하는 방법이다. 거품제염은 금속벽 뿐만 아니라 복잡한 형태의 부품도 제염이 가능한 장점이 있다. 거품유지시간을 증가시킴으로써 제염성능을 증가시킬 수 있으며 계면활성제를 첨가하는 것도 제염효과를 증진시키는 한 방법이다[2.2.2.3~4].

복잡한 형태의 큰 부품 또는 파이프 제염에 용이하고, 해체전 계통내부의 비고착성 오염물질 제거에 효과적이며 최종폐기물이 매우 적다. 원격조작이 용이하며 용액 재순환으로 효율을 증진시킬 수 있다. 1 회만 적용시킬 경우는 제염효과가 적고 깊은 틈이나 크랙 등이 있는 경우에는 사용이 곤란하다.

이 기술을 폐쇄된 계에서 사용할 때는 상당한 주의를 기울여야 한다. 폼을 형성하기 위해서는 유기성분의 폼 형성제와 산이나 염기와 같은 제염제의 혼합물을 공기와 혼합되는 용기로 가압하여 보내고 노즐을 통하여 분출시키게 되는데 이때 첨가되는 제염제와 강산과의 반응이 일어나게 된다. 반응이 가속되어 폼의 형성이 과중하게 되면 용기내의 압력이 증가하여 받아 위험할 수도 있기 때문이다.

이 기술은 폐기물을 감소시킬 목적으로 1993 년 DOE 의 Savanish River Site 에서 개발되었으며 그 전의 사용으로는 1987 년 West Valley 해체 프로젝트에서 적용되어, 탄소강이나 도색표면 보다는 스테인레스 강에 효과적임을 확인하였다. 또한 프랑스의 G2/G3 원자력시설 해체전 계통제염에도 적용되었으며 높은 제염계수와 폐기물 발생량이 크게 줄어드는 것으로 평가되었다.

(다) 겔 제염

겔 제염은 제염대상의 금속표면에 제염제가 포함된 겔을 고르게 뿌린 후 이것을 긁어내든지, 씻어내어 제염하는 방법이다. 겔을 뿌리거나 세척수를 뿌리기 위해 콤프레샤를 이용하며 전형적인 제염제는 nitric-hydrofluoric-oxalic acid, 비 이온성 세제, carboxymethylcellulose, aluminum nitrate 등을 조합하여 사용한다.

이 기술은 이산화탄소 냉각파이프 제염이나 일반 철강 파이프의 제염에 적용된바 있다.[2.2.2.5].

화학제염기술은 오래 전부터 개발되어 많이 활용되어온 기술로써, SC 제염법과 같이 제염효과가 높은 기술이 제시되고 있으나 기술의 정확한 평가와 발생되는 폐액의 효과적인 처리방법의 개발이 필요한 상태이다. 전반적으로 화학제염기술은 제염성능과 제염후 2 차 폐기물의 최소화 및 폐기물 처리/처분 안전성을 고려한 기술의 경제성 향상에 향후 개발의 여지가 많다.

(2) 전해제염기술

(가) 외국의 기술개발 현황

미국, 프랑스, 영국, 서독 및 일본 등을 비롯하여 해외의 많은 나라에서는 전해제염기술이 개발되어 여러차례에 걸쳐 실증되어 왔다. 최근들어 유럽에서는 해체된 기기, 배관 등과 같은 오염된 철강재료를 전해제염한 뒤 재활용하는 방법을 고려한 활동이 활발하게 진행되고 있다. 후행 핵연료주기 관련 연구 및 취급시설의 가동중 유지.보수시 또는 가동이 완료된 후 해체철거시에 요구되는 제염기술은 효율적이고 적용이 간단하며 폐기물을 적게 발생시켜야 할 뿐만 아니라 제염조작하기도 쉬워야 한다는 것이 전제된다.

전해제염 기술은 적용대상이 금속성 재료로 된 어떤 크기의 구성부품이나 공구류에도 사용 가능하다. 해외에서의 기술이용 사례를 살펴볼 때 원전 가동중 유지.보수 시 종사자의 피폭절감을 위해, 또는 부품류, 핵연료 수송용기, 핵연료 저장플 및 계통배관 등의 재사용을 위해 전해제염을 실시하였다. 또한 가동후 해체시에 대량 발생되는 금속조각(Scrap) 형태의 폐기물을 무구속방출 허용기준치 이하까지 제염시킬 수 있어 전해제염은 금속성 방사성폐기물 양을 크게 감축시키기 위해 이용될 수 있다. 특히 PWR(120만 kWe) 원전 해체의 경우 약 18,000 m³에 달하는 방대한 양의 방사성폐기물이 발생된다. 그 가운데 금속성 폐기물의 양은 약 5,500 m³으로 전체 해체폐기물 양의 30 %를 차지하는데, 제염을 하면 대부분의 유용한 금속들은 회수하여 재사용할 수 있다. 보통 PWR에서 해체후 제염 대상이 되는 강재는 약 4,000 ton 으로 이 중 80 %가 귀중한 자원인 Ni, Cr 등의 합금을 포함하고 있다[2.2.2.6]. 해체 시 금속성폐기물은 절단하여 Scrap 형태로 바뀌게 되므로 가동중 제염과는 달리 전해제염하기가 쉬운 형태가 된다.

현재 해외에서의 전해제염 공정개발 연구는 제염 후 발생하는 2차폐

기물 양을 더욱 감축시키는 것에 초점을 맞추어 전해액의 종류 및 전해조 건 등을 변화시켜 가며 더욱 효과적인 공정을 찾는 것에 주력하고 있다. 여기서는 해외 각국에서 현재 사용되고 있는 후행 핵연료주기 관련 시설을 포함한 원자력시설에서의 전해제염기술 이용사례를 조사하고, 진행되고 있는 연구개발 현황에 대해 살펴보았다.

① 프랑스

원자력시설의 해체 시에는 효율적이고, 적용이 간단하며 적은 양의 폐기물을 발생시키는 제염공정이 요구된다. 프랑스에서는 이와같은 요구조건을 고려하여 특히 해체에 적합한 것으로 나타난 세가지 제염방법이 연구된 바 있다. 이 세가지 제염방법은

- 제염화화제를 함유한 겔(gel)을 살포하는 제염방법
- 연마장비가 장착된 전해연마(electropolishing) 제염방법
- 연마제 블라스팅(blasting) 제염방법

등을 들 수 있다. 방사성물질이 함유되지 않은 시편 및 방사성 시편을 사용하여 제염에 영향을 주는 여러 가지 인자에 대한 시험을 실시한 뒤 실제 관련시설에 응용하는 연구가 수행되었다[2.2.2.7].

그리고 PIVER prototype pilot 유리화(vitrification) 시설을 개량하기 위해 개조하는 작업의 일환으로 기존시설의 철거 및 제염이 요구되었다. 이 시설의 대표적인 오염조건 하에서 각 제염공정의 장점, 단점, 제염효과 및 대규모 적용시 특별히 주의가 요구되는 사항 등을 평가하기 위해 이미 개발된 전해제염, 겔제염, 샷피닝(shotpeening) 및 저온제염(cryogenic) 등 4가지 제염공정이 시험되었다.

또한 프랑스에서는 S/G 수실내 방사선 준위의 누적을 줄이기 위해 내부표면을 전해제염 처리하여 효과를 얻고 있다. 전해제염 기술개발은 FRAMATOME사(S/G 제작사)와 STMI사(전해제염 기술제공)가 공동으로 수행하였다. 특히 STMI가 특허권을 갖고 있는 Suker는 제염표면에 전해액을 공급해 주는 이동식 음극이 장착된 장치로 넓은 표면에 적용 가능하

다. 전해액은 인산, 황산 혼합액을 사용한다. Chinnon B1 원전의 증기발생기 수실 뚜껑(S/G Manway cover) 6개에 적용시험한 결과 다른 화학제염이나 물리제염 방법보다 우수한 것으로 밝혀졌다[2.2.2.8~9]. 그리고 1990년에 Dampierre-1 원전 (PWR; 3 loop, 900 MWe)의 증기발생기(S/G) 교체작업이 수행될 때 이 전해제염 기술을 사용한 바 있다. 대상 부위는 S/G 수실 및 1차계통 노즐 배관부이다. 제염결과 제염계수는 9.5(Loop #2) ~ 16.1(Loop #1)이었고, 교체작업 시 제염에 의해 절감된 작업자의 총 피폭선량은 0.5 man-SV (50 man-rem) 이었다[2.2.2.10].

② 미국

미국의 PNL에서는 여러 가지 금속표면에 남아 있는 플루토늄 및 기타 방사성핵종의 제거에 전해제염이 빠르고 효과적인 제염방법임을 실험실 규모의 연구를 통해 확인한 뒤 보다 규모가 큰 전해제염 설비를 개발하였다. 400 갤론 규모의 침수형 전해제염 설비를 갖추고 플루토늄이나 베타, 감마로 오염된 물질의 제염 실증시험을 수행하였다. 그 결과 이 설비는 30분 이내에 약 15ft² 이상의 면적을 제염할 수 있음을 보여주었다. 그리고 플루토늄 산화물로 심하게 오염된 스테인레스강 재료로 된 진공계통의 구성품이나 공구를 전해제염하여 제염전 오염준위, 100만 dis/min×100cm²에서 제염후 B.G. 준위까지 10분 이내에 방사선준위를 감축시켰다. 그 외의 전해제염 적용 사례는 핫셀 매니플레이터, 분석장비의 부품, 실험실 이송용기, 소의 수송용기, 핵분열물질 저장용기 등 다양하다.

글로브박스 및 기타 TRU로 오염된 커다란 구성품을 직접 LLW로 바꾸는 현장 제염기술의 사용에 대한 기술적, 경제적 타당성을 평가하는 연구가 수행되었다[2.2.2.11]. 기술적인 평가 결과 그와같은 현장제염은 기술적으로 타당한 것으로 밝혀졌다. 적용가능한 제염기술로는 전해제염, 수연마제염, 화학제 살포제염, 도막박리 제염 및 프레온 살포제염 등이 포함된다. 경제성 평가 결과도 좋은 것으로 나타났다. 그리고, 다양한 금속 구성품이나 구조물의 제염에 세계적으로 널리 사용되고 있으며, 빠르고 효과적

인 제염방법인 전해제염 상용기술이 개발되었다[2.2.2.12].

미국의 에너지성과 독일의 BMFT와의 연구협약의 일환으로 PNL에서 핵폐기물 처리프로그램이 진행되어, 고준위 폐기물 처분장으로 보낼 borosilicate가 들어 있는 30개의 방사성 canister를 수송전에 제염하기 위해 주된 제염방법으로 전해제염 방법이 선정되었다. Canister 검사장비와 함께 전해제염 설비가 대형 핫셀내에 설치되도록 설계 제작되었다. 이 전해제염 장비는 원격으로 조작된다.

원자력시설의 해체시 대량으로 발생하는 금속폐기물을 처리할 수 있는 복합 제염시스템을 개발하기 위하여 미국 에너지성의 지원하에 PNL에서 전해제염, 진동제염 및 액체 honing 제염기술의 개발 연구가 진행되었다. 이들 각 제염기술을 적용하여 얻을 수 있는 최소 오염준위를 조사하였는데, 그 결과 자연방사선(B.G.) 준위까지 오염도를 낮출 수 있는 기술은 전해제염기술 뿐이었다. 전해제염기술은 제염계수 100,000 이상을 얻었고, 액체 honing 제염기술은 2,000 이상, 진동제염기술은 200 이상 이었다.

③ 일본

일본에서는 1983년 부터 O-arai 공학센터에서 폐기물 해체설비(WDF; Waste Dismantling Facility)를 건설하고 제염·해체 기술을 개발하여 실증하였다. 그리고 핵주기 시설에서 방출된 TRU폐기물의 단단히 고착된 오염물 제거를 위해 전해제염법과 얼음 연마제염법을 도입하였다. 히타치(Hitachi)사에서는 전해제염의 적용방법을 바꾸어 종전에 주로 사용되어온 양극전해 방법(제염시키고자 하는 오염된 금속이 양극으로 사용되어 산화반응을 이용해 기질금속을 용해시켜 제염하는 방법)에서 탈피하여 사각파형(Square-wave)의 교류전류를 사용하고 전극의 극성을 일정주기로 바꾸어 주는 교번전류 전해제염 기술을 개발하여 짧은 시간내에 높은 제염계수를 얻을 수 있었다[2.2.2.13]. 이 공정은 상온(20~25 ℃)의 낮은 온도에서 Na₂SO₄와 같은 중성염 용액을 사용하므로 공정적용이 용이할 뿐만 아니라, 폐액처리를 위해 별도의 화학약품을 계통에 첨가하지 않고 이

온성의 오염물을 침전물 형태로 바꾸기 때문에 큰 감용비(기존 인산 전해액 제염방법의 약1/30)를 얻을 수 있어 2차폐기물양이 매우 작은 것이 특징이다.

일본 원자력연구소(JAERI)에서는 JPDR의 해체를 위한 여러 가지 제염기술의 개발이 진행되었다. 해체시 발생하는 금속폐기물의 제염에는 REDOX 제염법과 전해제염 방법이 사용되었다. 전해제염에 대한 여러 가지 사전시험이 진행되었는데 실험실 시험에서는 전해액으로 10% 황산용액, 80% 인산용액 및 20% 중성염용액 등 세가지 종류에 대하여 평가하였다. 그 후 Scl-up 시험에서는 10% 황산 및 20% 중성염용액이 시험되었다. 제염된 금속 표면상태는 인산전해액의 경우 부드럽고 반짝이는 상태로 나타났고, 황산이나 중성염 전해액의 사용은 거칠고 에칭된 형태를 보여주었다. 전해제염후 세척성 여부는 인산 전해액은 세척이 곤란한 것으로 나타났다으며, 황산이나 중성염용액은 비교적 용이한 것으로 확인되었다. 제염 후 도달할 목표 잔류오염도는 $0.4\text{Bq}/\text{cm}^2$ 이하로 정하였다. 제염의 주된 목적은 금속폐기물의 재활용 및 처분 대상 방사성폐기물의 감용이다. 전해제염에 의해 처리할 폐기물양은 약 40 톤이고 REDOX 방법에 의해 처리할 양은 20 톤이었다.

제염 대상물의 형상에 따라 전해제염의 적용방법을 다르게 한 경우가 있다. 즉, 단순한 형태로 된 대상물은 전해제염만을 적용하지만, 밸브와 같이 구조가 복잡한 대상물인 경우에는 전해제염시 전류분포가 고르지 않게 되므로 만족스런 제염효과를 얻기가 어렵다. 따라서 이러한 대상물에는 먼저 화학제염을 실시하고 화학제염후 나오는 폐액을 폐기하지 않고 아래와 같은 별도의 처리방법을 적용시켜 금속 오염물만을 제거한 뒤 다음단계에 실시하는 전해제염의 전해액으로 사용하는 것을 특징으로 한다. 제염공정 적용 절차를 간략하게 살펴보면 제염대상물이 스테인레스강인 경우 표면의 부식산화물층 속에는 난용성의 크롬(III)산화물이 존재하므로 이를 용해성을 갖는 크롬 6가 상태로 바꾸기 위하여 1단계 제염에

서 AP 또는 NP와 같은 산화제염제를 적용한다. 2단계 제염에서는 질산이나 황산 등과 같은 무기산을 고농도로 사용하는 화학제염을 실시한 뒤, 3단계 제염에서 전해제염을 실시할 경우 MnO_4^- 가 전해제염 효과를 낮추기 때문에 이것을 MnO_2 로 변화시키기 위해 중화단계를 도입하면 Mn은 환원되면서 MnO_2 침전물을 형성한다. 이때 용액내 금속이온이나 핵종 등과 같은 오염물을 이산화망간과 함께 침전시켜 주면 용액으로 부터 MnO_2 입자를 제거하고 남아있는 용액은 전해제염의 전해액으로 유용하게 재활용할 수 있는 방법이다[2.2.2.14].

④ 영국

영국에서는 최근 핫셀에 적용시킬 수 있는 원격 전해제염기술을 개발하였다[2.2.2.15]. 이 제염방법은 전해액으로 질산용액을 사용하며 공정 적용방법은 침수(immersion) 방법과 현장(in-situ)제염방법을 모두 사용할 수 있다. $1m^2$ 면적의 제염시 발생하는 고화폐기물 부피는 $0.6 dm^3$ 가 되며, 전해제염 도중 작업 위험성을 가중시키는 수소기체의 발생을 억제시켜 주는 것이 특징이다. 또한 전해액 표면층에 형성되는 Mist 등과 같은 Aerosol 문제를 해결하여 기존공정에서 갖고있던 오염확산의 가능성이나 Mist제거기 설치 등의 단점을 개선하였다. 그리고 영국에서는 기존의 재처리시설에 질산폐액을 처리할 수 있는 시설을 보유하고 있어 전해제염 폐액인 질산용액을 용이하게 처리할 수 있어 감용 효과도 얻을 수 있다. 연구개발 결과로 마이크로 프로세서로 조정되는 pilot 규모의 제염장치를 만들어 실제 발생하는 방사성 금속폐기물의 제염에 성공적으로 실증하였으며 방사선 준위를 무구속 방출할 수 있는 허용치 이하인 거의 background 수준까지 낮출 수 있었다. 침수방식 전해제염 공정은 낮은 전류밀도($10\sim 50 A/m^2$) 및 전해질 용액으로 $1\sim 5M HNO_3$ 수용액을 사용하는데, 스테인레스강 제염시 약 2시간 동안의 제염에 의해 제염계수(DF) $>10^4$ 을 얻을 수 있었다. 이동식 음극을 사용하는 현장제염 장비는 $6M$ 질산용액을 사용하여 $1\sim 2 A/cm^2$ 의 높은 전류밀도에서 전해제염을 실시

하며 약 20초 동안의 제염에 의해 10^3 이상의 제염계수를 얻을 수 있었다. 이동식 음극을 원하는 제염장소로 움직이기 위하여 로봇팔을 이용하여 원격화시켜 제염하므로써 방사선 피폭 감소 및 생산성을 향상시킬 수 있었다.

⑤ 독일

독일에서는 유기산 혼합액을 전해액으로 사용하여 제염시 용출되어 나온 금속이온이나 Co-60과 같은 오염물과 Acetylacetonates의 불용성 침전물을 형성시켜 2차폐액 감용효과를 얻을 수 있었으며, 이 때 침전에 의해 소모되는 Acetylacetonone은 제염중 연속적으로 공급해 준다. 전해액 조성은 여러가지 조성의 유기산용액의 제염시험을 거쳐 "Acetylaceton(5 %) + KBr(0.5 M)" 혼합액이 효과가 좋은 것으로 나타났다[2.2.2.16].

1983년에 독일의 Obrigheim 원자력발전소에서 증기발생기(S/G) 교체 작업 시 작업자의 피폭절감을 위하여 1차 냉각계 배관의 부분제염을 실시하였다. 원격조작기술을 이용하였으며 전해제염후 방사선준위가 170 R/h에서 40 mR/h 로 크게 감소되어 제염계수, $DF = 4,250$ 을 얻었다. 또한 Gundremmingen 원전(BWR, 237 MWe)에서 터빈건물 및 기계실의 설비를 해체한 뒤 약 2,000 ton이 넘는 방사성물질에 오염된 강재중 200 ton을 2개의 전해조(3.5 m³, 70~80 °C, 인산 70 % 전해액, 전류 3,000 A)를 사용하여 제염하였으며, 제염후 오염준위가 0.37 Bq/gr 이하까지 낮아졌다.

방사성폐기물의 최종 처분법이 결정되어 있는 독일에서는 전해제염의 경제성을 다음과 같이 평가하여 해체후 제염에 사용한다.

- 방사성폐기물의 처분비용 = 3,000~5,000 DM/ton
- 폐액처리를 포함한 전해제염 소요비용 = 2,500 DM/ton
- 제염된 금속 scrap의 매각가격 = 160 DM/ton

따라서 전해제염에 의한 경제적 이득은 660~2,660 DM/ton 이 된다.

⑥ 스웨덴

스웨덴에서는 원전에서의 제염 필요성에 대해 인식하고 Map을 작성하는 등 정밀 분석한 결과, 유지·보수시 다양한 금속성 부품의 수리를 위해 외부 반출하는 경우, 또는 많은 원전에서 폐기할 금속 Scrap 양이 계속 증가되고 있어 처분의 경제성 측면에서 비 방사성물질로 만들기 위해 제염의 필요성이 점차 증가되고 있음을 파악하였다. 따라서 ABB Atom사에서는 ELDECON 전해제염 공정을 개발하여 최근에 상용화시켜 이용해 오고 있다. 이 공정은 전해액으로 Na_2SO_4 수용액을 사용하고 음극 및 양극 전해반응을 교대로 적용시켜 제염하므로써 약 20~60 °C의 온도 범위에서 적용시간을 기존의 1/3인 약 5~15분으로 단축시키고, 기질금속(Base metal)의 용해를 감소시켜 제염 후 표면이 매끄럽게 처리되어 다른 제염공정에 비해 재오염 경향이 가장 낮은 특징을 갖고 있다[2.2.2.17]. 중성염을 사용하여 전해액내 형성되는 수산화물 슬러지를 여과나 침강시켜 분리하기 때문에 2차폐기물 발생량이 작아진다.

ELDECON 장비는 고정형과 휴대형의 두 종류가 사용되는데, Barseback NPP에는 1985년 이후 고정형 장비가 사용되고 있으며 1987년에 Ringhals NPP, 1989년에 핀란드의 Olkiluoto NPP에서 휴대형 장비가 사용된 사례가 있다. 장비는 5개의 분리된 이동식 모듈로 구성되는데 제염조, 제어반, 세척조, 슬러지 침강조, 전원공급 모듈 등이 있다. BWR 및 PWR에서 나온 구성부품의 제염결과 비 방사성물질로 분류되었다.

⑦ 스페인

스페인에서는 원전에서 스테인레스강 구성품의 제염을 위해 두 종류의 제염방법이 개발되었다. 그중 하나가 대형수조 내에 있는 넓은 면적의 스테인레스강 표면을 제염하기 위해 전해액의 손실이 없도록 설계된 수중 밀폐형 전해제염 설비이다. 이 전해제염 장치의 핵심이 되는 이동식 음극헤드는 한 번의 부착에 의해 약 2m^2 정도의 면적을 제염할 수 있도록 설계되어 있다. 이 전해제염장치를 사용하여 얻은 제염계수는 약 100~

1,000 범위이었다[2.2.2.18].

(나) 국내의 개발현황

국내에서는 후행 핵연료주기 관련 시설의 금속폐기물 재활용을 위한 표면제염기술 개발은 이제 시작단계이지만, 이미 1984년부터 계속 수행하여 온 원자로 1차계통 화학제염 연구 및 재생성 LOMI 제염공정 연구를 통해 제염기구에 대한 물리.화학적 지식, 관련 제염장치의 설계 및 제작, 제염공정의 현장 실증경험 등이 상당히 축적되어 있고 제염관련 연구장비를 다수 확보하고 있다. 따라서 핵연료주기 시설의 금속폐기물 재활용을 위한 표면제염기술 가운데 전해제염기술 및 제염에 의해 발생하는 2차 폐기물을 감축할 수 있는 기술개발에 대한 잠재능력이 매우 큰 것으로 판단된다.

(다) 결론 및 향후과제

방사성 금속폐기물을 재활용하기 위한 표면제염기술로 전해제염기술의 효능은 이미 해외의 여러가지 제염사례에서 나타났듯이 상용 원전은 물론 핵연료주기 시설에서 발생하는 알파, 베타 및 감마 오염물에 의해 오염된 어떠한 금속폐기물도 전해제염 방법에 의해 무구속방출 허용 기준치 이하까지 제염시킬 수 있음을 확인하였으며, 그러므로 방사성 금속폐기물의 재활용을 위한 표면제염기술로써 전해제염기술의 확보는 필수적인 것이다. 독일에서의 경제성 평가 결과를 살펴볼 때, 제염의 경제성 평가에 크게 영향을 주는 요인은 최종처분 방법 및 그에 따른 처분비용임을 알 수 있다. 그리고 제염 소요비용에는 제염에 의해 발생하는 폐액의 처리비용도 포함되어 있으므로 제염비용을 낮추기 위해서는 제염에 의해 발생하는 폐기물양을 최소로 해줄 수 있는 공정개선에 대한 연구개발이 요구된다. 현재까지 조사된 해외에서의 기술개발 동향 및 적용사례에서 파악한 결과를 토대로 보았을 때 전해제염기술은 국내 자체 기술개발을 통해 제

염장치의 설계/제작, 적용방법 및 조건의 도출이 가능하고 관련 장비 및 화학제 등도 국내에서 공급이 가능할 것으로 판단된다.

최근에는 전극의 극성을 일정주기로 교대로 바꾸어 주고 중성의 염용액을 사용함으로써 보다 더 우수한 제염 및 2차폐기물 감용효과를 얻을 수 있는 교번전류 전해제염 공정이 보고되고 있다. 전해제염에 사용되는 전해액으로는 인산, 황산, 질산, 구연산, 옥살산 및 중성염용액 또는 이들 약품의 혼합물 등 여러가지 종류가 사용되고 있다. 인산 전해액이 과거에 주로 사용되어 왔으나 2차폐액의 발생량이 커서 최근에는 중성염 용액이나 유기산 혼합액을 사용함으로써 제염 실시중 폐기물을 처리(오염물을 침전물로 바꾸는)를 병행하는 공정이 폐기물 감용측면에서 관심을 끌고 있다.

사람의 접근이 용이하지 않은 경우나 비교적 큰 배관의 내부제염의 경우에는 이동성 음극을 개발하여 원격조종이 가능한 장치에 부착하여 제염을 실시하는 현장(in-situ) 제염방법이 요구되고 있으나, 원격조작 기기 및 기술이 요구되기 때문에 제염장치 개발 측면에서 기술적인 난이도가 큰 분야가 된다. 그러나 이러한 이동성 음극을 원격으로 조종되는 장치 부착시켜 사용하는 현장제염 장치가 개발될 경우 앞으로 핵연료주기 시설관련 분야뿐만 아니라 상용 원전에서도 활용성이 매우 클 것으로 예측되며 기술적인 파급효과도 클 것으로 판단된다.

따라서 앞으로 추진할 전해제염기술 연구개발 방향은 2차폐기물 발생량을 최소화 시킬 수 있는 전해제염공정의 개발, 소형의 금속폐기물을 제염할 침수형 제염장치 및 고방사선장이나 벽면과 같은 넓은 면적의 제염에 활용할 수 있는 원격조작 기술이 조합된 현장 제염장치의 개발로 요약된다.

(3) 물리적 제염기술

방사성 오염금속을 제염하는 기술중 가장 오랫동안 활용되어온 기술들이 대부분이다. 원리가 간단하고 활용성이 다양하나 제염계수가 낮은 단점이 있다. 오염준위가 낮고 표면 부착성이 약한 경우에는 물리제염 방법이 간편하게 적용될 수 있다. 이러한 기술의 특성 때문에 최근에는 금속폐기물 재활용기술로서 물리적 제염방법의 적용성을 확대하는 경향이 있으며, 다른 제염방법과 병행하여 활용되는 경우도 많다.

현재까지 알려진 물리제염법의 현황과 그 특성을 기술하였다.

(가) 연마세척 제염(Swabbing, washing, scrubbing 및 brushing)

이 제염방법은 고전적인 방법이다. 작업자가 솔이나 주걱 등과 같은 도구를 이용하여 직접 제염대상물에 접근하여 닦아내는 방법이다. 제염효과는 제염시간, 도구의 형태, 제염요액 및 제염대상물의 표면상태 등에 따라서 다양하게 된다. 대상물의 부식이나 손상 없이 제염할 수 있으나 작업자가 대상물에 접근해야 하므로 방사선피폭의 위험이 큰 것이 단점이다. 이 제염방법을 사용할 경우 연마도구의 주기적인 교체나 세척에 의해 오염의 분산을 방지해야 한다[2.2.2.19].

(나) 물제트 및 증기제트 제염

물제트 및 증기제트 제염방법은 일반산업 분야 및 원자력 분야에서 널리 사용되어 온 방법이다. 이 제염방법은 고압의 물이나 수증기를 사용하여 분사되는 물리적인 힘을 가하여 제염 대상물의 좁은 통로, 작은 균열이나 틈 까지도 제염시키며 50~1,000 가지의 제염계수를 얻을 수 있는데, 일반적으로 고압수 제염법으로 알려져 있다. 고압수나 증기(~3,000 MPa)를 40~200 l/min의 속도로 제염대상물 표면에 분사시킴으로써 느슨하게 부착된 오염물을 제거하는 방법이다. 특히 제염제, 세제, 계면활성제 등 각종 화학약품을 첨가시켜 제염효과를 증진시킬 수 있다. 원격조작이 용이하며 분사노즐을 여러 방향으로 회전시켜 제염하기 어려운 부분까지 쉽게 제염할 수 있는 장점이 있다. 페인트나 기름 등과 함께 오염된

대상물의 제염에 제염계수 50 정도 얻을 수 있다[2.2.2.20~21]. 고압수 대신 수증기를 사용하는 경우 포화 수증기를 사용해야 한다. 이 제염방법은 아래와 같은 많은 장점을 가지고 있다.

대표적인 사전 제염기술로 사용되며, 취급이 용이하며, 비용이 저렴하고, 증발에 의해 쉽게 농축시킬 수 있는 염을 함유하지 않은 용액을 사용하며, 원격으로 취급할 수 있으며, 배관과 같은 오목한 표면의 제염에 사용될 수 있다.

단점으로는 2차 폐기물 발생량이 많으며, 기중 오염이 일어날 수 있고, 고압 제트분사의 경우 표면의 질을 저하시킬 수 있는 위험성을 지닌다.

(다) 유동연마(블라스팅) 제염

유동연마 제염방법은 블라스팅 제염이라 부르기도 하는데 대형 구성품을 제염하여 금속성 폐기물을 재활용하기 위해 사용하는 제염기술 가운데 하나이다. 고압분사 유체의 흐름에 미립자 상태의 연마제(Grit)를 붙여 넣어 입자의 충돌에너지를 이용하여 제염효과를 향상시키는 제염방법이다. 사용되는 연마제로는 알루미늄, 카보랜덤 및 마그네타이트 등이 있다. 입자들의 성질에 따라 블라스팅 제염방법은 매우 효과적인 기술이 될 수 있으나, 상당량의 2차 폐기물을 발생킨다. 다량의 연마제를 사용하기 때문에 2차폐기물 발생이 문제가 되므로 제염 폐액으로 부터 제염에 사용된 연마제들은 선별분리하여 회수한 뒤 재사용할 수 있다. 연마제로 아주 부드러운 입자(예, 나무톱밥)를 사용할 경우 제염된 재료표면의 질감을 향상시킬 수 있다. 이 제염방법은 금속이나 콘크리트의 표면오염물의 외부층을 제거하는데 효과적이다.

이 제염방법은 사용하는 유체의 종류에 따라 건식과 습식 두가지로 구분된다. 건식 연마제염은 약 5 MPa 정도의 기압이 주로 사용되며 분사 속도는 약 350 m/sec가 적당한 것으로 알려져 왔다. 이 제염방법에 의해 얻게 되는 제염계수는 200~300 정도가 된다. 습식 연마제염은 500~1,000 MPa의 수압이 필요하며 분사속도는 역시 350 m/sec가 적당하다

[2.2.2.22]. 연마제의 크기가 연마를 제어하는 변수인데 15~20 mesh의 연마제를 사용하면 제염 및 연마속도가 큰 반면, 표면마모가 크고 100 mesh 이하의 작은 연마제를 사용하면 연마속도는 느리지만 표면손상은 현저히 감소한다.

블라스팅 제염방법의 장점은 효율이 크고, 표면 연마가 빠르며, 여러 종류의 재료(금속성 재료 뿐만 아니라)에 적용 가능하며, 제염대상물이 빨리 건조하여 부식이 발생하지 않으며, 연마제의 회수가 가능하며, 일반 산업에서도 사용되는 기술이다.

이 제염방법의 단점으로는 재료에 대한 microhammering 로 인한 오염물의 고착 위험성, 오염된 연마제에 의한 표면의 재오염성, 다량의 2차 폐기물이 발생될 가능성 등이 있다.

① 탄소눈 연마제염

탄소눈(carbonic snow) 연마제염 방법은 현재 개발중에 있는 새로운 공정이다. 이 제염방법은 고체 CO₂를 생성시켜, 50~250 psig로 가압된 공기나 CO₂를 이용하여 3 mm 크기의 이 고체 CO₂ 펠렛을 노즐을 이용하여 추진시켜 제염하는 것이다. 이산화탄소가 승화된 이후에는 단지 남게 되는 폐기물은 연마에 의해 제염대상물 표면으로 부터 떨어져 나온 입자들 뿐이므로 제염에 의해 발생하는 폐기물처분은 문제가 되지 않는다. 이 때 연마되어 떨어져 나온 입자들이 분산되지 않도록 입자들을 계속하여 흡입시켜 모아주는 공정이 필요하다. 그러나 기중 오염문제는 다른 연마제염과 같다.

이 탄소눈 연마제염 장치는 크게 두부분으로 구성된다. 액체인 CO₂를 드라이아이스 눈으로 바꾸어 주는 펠렛형성기와 이 펠렛을 분사시켜 제염하는 장치로 나뉜다. 제염장치는 이동식과 고정식으로 사용할 수 있다. 탄소눈 연마제염은 플라스틱, 세라믹, 복합재료, 및 스테인레스강 등의 제염에 효과적인 것으로 알려져 있다. 나무나 약간 부드러운 플라스틱은 손상될 수 있으며, 깨지기 쉬운 재료는 파괴될 수도 있다.

② 얼음 연마제염

얼음(wet ice) 연마제염 방법은 연마제로 얼음을 사용하여 저압의 공기에 붙여 넣어 제염을 실시한다. 공기에 대한 대표적인 요건은 280 scfm으로 압력범위 60~250 psig를 사용한다. 이 제염방법은 매질로 얼음 형태의 물을 사용하기 때문에 다른 소모품이 요구되지 않는다. 제염에 의해 최대 약 24 gal/hr의 물이 발생된다. 제염효율은 분사노즐의 이동속도, 노즐과 대상물 표면과의 거리, 조업압력 및 대상물의 구조적인 형태에 따라 다르게 된다.

발생되는 폐액은 오염된 물이다. 폐액량은 연마속도에 의존한다. 최근에 ORNL에서 실증한 장치는 11 gal/hr의 물이 발생하였다.

③ 습식 연마제염

습식 연마제염 장치는 폐쇄 회로로 구성되며 액체(물), 연마제 및 압축 공기를 혼합하여 사용한다. 장치의 폐쇄회로내에 부압이 유지되는 내장된 HEPA 배기체 처리계통을 사용하기 때문에 제염시 기중 오염의 위험성이 없다. 이 제염방법은 터어빈 블레이드나 밸브와 같이 제거하지 않고 시스템에 설치된 상태에서 내부를 제염할 수 있다.

방사성 폐기물은 연마제와 물리적으로 분리시킬 수 있으므로 폐기물 발생량이 매우 적다. 물은 회수하여 재사용한다. 이 제염방법은 어떠한 용해성이나 유해성의 화학약품을 사용하지 않고 단지 연마제(예, 유리입자, 알루미늄 산화물, 실리콘 카바이드 및 세라믹)와 물을 사용한다.

일본에서는 JPDR의 해체시 배관 내부제염을 목적으로 습식 연마제염을 이용하였다. 제염기술 개발 과정에서 저유속 조건에서 수명이 길고 높은 연마 효율성을 갖는 연마제를 찾기 위하여 여러 가지 유기 무기재료의 연마제를 시험하였다[2.2.2.23]. 그 결과 보론 카바이드(B₄C)가 선정되었다. 습식 연마제염 조건은 유속 5.0 m/sec, 연마제 크기 0.5 mm, 연마제 농도 20 wt%이고 액체는 물을 사용한다. JPDR에서 채취한 오염시편의 제염시험 결과 12시간 후에 제염계수 100을 얻었다. 그러나 304 스테인레스강으

로 된 JPDR 정수배관(오염준위, 1×10^3 Bq/cm², 내부면적 2.0 m²)의 제염을 실증시험하였다. 그 결과 12시간 후에 제염계수 30을 얻었다. 그 후 연마제를 교체하고, 유량을 증가시켜 24시간 동안 제염한 결과 약 1,110 까지 제염계수를 얻었다.

④ 진동 연마제염

진동연마 제염방법은 진동하는 제염조내에 연마제와 제염대상물을 넣고 제염제를 분사시켜 주는 방법이다. 기계적 연마작용과 제염제의 화학작용이 조합되어 효과적인 제염효과를 얻을 수 있다. 이 제염방법은 평면, 배관, 구멍 및 복잡한 부품의 내부 표면제염이 가능하고 발생하는 폐기물양이 적고 비용이 저렴한 장점이 있다. 미국에서는 N-Reactor 및 해체된 Plutonium 시설의 부품에 대한 실증시험을 수행하였는데, 작업시간 1시간에 20 이상의 제염계수를 얻었다[2.2.2.24]. 사용되는 연마제로는 0.25~2.5 mm 크기의 탄소강, 스테인레스강 및 기타 금속구슬 등이 있다

(라) 초음파 제염

초음파 에너지가 수용액 속에 전달되면 용액내에 강력한 교반 효과가 제공되며, 고액계면에서 국부적으로 특히 강한 물리적 힘이 작용하게 된다. 또한 공동화 현상도 발생하게 되는데 이것은 제염효과를 한층 증진시킬 수 있다. 제염에 사용되는 초음파 영역은 20~100 kHz이다. 진동소자로는 Piezoelectric crystal 이나 Magnetostrictive resonator가 사용되며, 제염온도를 90 °C 까지 올릴 수 있다. 이 제염방법에 의해 제염계수 100 이상을 얻을 수 있으며 화학제를 첨가하면 제염효과를 증진시킬 수 있다. 이 제염방법은 폐기물양이 적으며, 원격조작이 용이할 뿐만 아니라 오염확산을 방지할 수 있는 장점이 있다[2.2.2.25]. 이 제염방법은 소형 탱크내에서 사용하거나 이동성 플러그를 이용한다. 제염대상은 열교환기의 전열관과 같은 얇은 벽으로 된 물체나 미세구조의 틈을 가진 물체가 된다. 이 제염공정의 적용시에는 전원입력, 주파수, 용기의 형태, 크기 및 발전자의 위치 등과 같은 모든 작업변수의 선정이 주의 깊게 요구되므로 이들

변수의 최적조합에 의한 제염효과를 극대화시킬 수 있는 조건을 찾는 것이 중요하다.

(마) 프레온 제염

프레온, 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoromethane 이 사용되며 욕조 내에서 살포하거나 제트 분사시켜 제염을 실시한다.

제염 대상물로는 소형 조각, 광학재료, 의류, 방사선 보호장비, 전기 또는 전자재료 등이다.

이 제염방법의 장점은 2차 폐기물이 적으며, 높은 제염계수를 얻을 수 있고, 설치가 간단하고, 초음파 등과 같은 여타 방법과 조합이 가능하다.

단점은 어떤 재료에는 적합성이 없으며, 페프레온은 환경문제를 유발시키고, 폐기처분해야 한다.

(바) Strippable Coating

오염표면에 고분자막으로 입힌후 오염물질을 고분자와 함께 제거하는 기술이다. 일반적으로 제거된 고분자막은 용기에 넣어 처분한다. 코팅막이 건조된 후 저절로 적용표면으로부터 분리되는 비독성 수용성 공중합체도 사용된다. 이 경우에는 고분자 성분이 중합되면서 갈라질 때 느슨하게 부착되어 있는 표면오염 물질을 함께 제거하게 된다. Vinyl chloride 와 같이 해로운 물질을 원료로 사용하는 경우에는 코팅시 별도의 호흡보호기구가 요구되기도 하고, Pu-238 과 같이 열생성 물질을 제거할 때는 적은 양으로 구분하여 열이 지나치게 발생하지 않도록 주의가 요망된다.

이 기술은 모든 형태의 오염 및 재질에 적용이 가능하다. Self strippable coating 은 다공성이 아닌 표면에만 적용이 가능하며 금속표면의 산화막을 제거하는 데도 적용될 수 있다. 특히 원자력시설의 해체시에 광범위하게 적용되어 왔고 고분자 성분의 독성을 없애주는 화학성분을 첨가하여 2차 폐기물 처리의 필요성을 크게 완화시킬 수 있는 연구결과도 있다[2.2.2.26 ~ 28].

나. 용융제염기술

원자로 구성부품의 일부금속이 중성자 선속에 의해 방사화되어 유발된 방사능은 일반 표면제염법으로는 제거할 수 없다. 그러나 tritium이나 다른 휘발성 혹은 기상 핵종을 함유한 방사화된 금속은 용융공정에 의해 부분적으로 제염되어질 수 있다.

용융공정 중 금속성분의 제염조작을 통해 어느 정도 일부 선택된 핵종이 slag crucible, 용융로 liner 혹은 air duct 상에 포집되거나 휘발된다.

용융제염 정도에 영향을 줄 수 있는 인자로는 용융로의 종류, 형상, 크기 및 운전조건, slagging 첨가제, 그리고 금속과 오염물의 열 및 화학적 안정도 등이다.

예를 들면 uranium이 산화물로 변환되어 산화물 slag으로 이동하기 때문에 대부분의 금속으로 부터 uranium을 제거하는데 용융공정이 사용될 수 있다. platinum 또한 용융에 의해 탄소강, 스테인레스강, 니켈 및 구리로 부터 제거될 수 있다[2.2.2.29]. 실험결과 스테인레스강, 니켈 및 구리로 부터 uranium 표면오염이 용융에 의해 $1\mu\text{g U/g of ingot}$ 까지 제거될 수 있었다. 알루미늄 scrap은 유사한 처리결과 효과적인 결과가 얻어지지 않았다. 동일한 금속들로 부터 Tc를 제거하기 위한 실험결과 정반대의 결과를 얻었는데, 알루미늄으로부터는 Tc가 잘 제거되었지만 다른 금속으로부터는 제거되지 않았다.

(1) 외국의 기술개발 현황

CEC program으로 용융공정에 의한 금속제염연구를 수행한 영국에서는 유도로에서 500kg, electric arc furnace 에서 1500kg의 총 2톤의 방사성폐기물이 처리되었다. 비방사성scrap으로 50회 회석시키고 용융공정 동안 방사능 분리조작을 통해, ingot의 방사성준위를 0.37 Bq/g 미만으로 낮출 수 있었다[2.2.2.30]. 실험결과 Co-60은 ingot에 잔류하고 Cs-137은 slag으로 이동하였다.

독일에서는 Obrigheim 및 Gundremmingen 원자력발전소에서 발생한 67개의 200L용량의 scrap 을 대기중에서 용융한 결과 24 톤의 ingot와 800kg의 slag이 발생되었다. Co-60 의 약 97%(1Bq/g scrap)는 ingot에 분포되고 Cs-137의 약 90 % (0.5 Bq/g)는 slag에 분산되었다. 나머지는 furnace liner와 air duct의 냉각기에 잔류되었다. slag을 포함한 총 감용비는 70 % 이상이었다.

프랑스에서는 최대 750Bq/g의 오염된 납 1500톤 이상을 용융제염하여 최대 1000의 제염계수를 얻었다.

스위스에서는 탄소강의 용융동안 Co-60과 Cs-137의 거동에 대해 조사하였다. 용융과정동안 casting에 잔류하는 Co-60의 %는 기중에서는 약 73 %이고 아르곤 가스통과 시에는 94 %이었다. 나머지의 대부분은 crucible에 포집되었다. Cs-137의 경우 공기사용 시와 아르곤 사용 시 crucible에 포획되는 %는 각각 95 %와 69 %이었으며 나머지의 대부분은 에어로졸로 포획되었다.

중수로의 경우 수화 산화물층 표면에 뿐만 아니라 삼중수소의 확산에 의해 금속내에도 삼중수소가 함유되어 있다. 금속을 용융시키면 휘발에 의해 삼중수소가 제거될 수 있다. 프랑스에서는 여러 해동안 용융에 의한 삼중수소함유 금속의 제염을 수행해 왔다. 일차적인 목적은 삼중수소의 회수이며 이 공정은 37 TBq/t 이상의 삼중수소를 함유한 scrap에만 사용된다 [2.2.2.31]. 이러한 사실로 부터 핵종이 휘발성이라면 용융공정이 금속의 제염에 효과적이라는 사실을 알 수 있다. 그러나 Cs-137과 같은 휘발성 핵종이 slag crucible, duct liner에 포집될 수 있기 때문에 전체 제염공정의 평가에는 이를 고려해야 한다. 이 이차오염물질은 용융로의 유지.보수나 해체 그리고 잔류 폐기물 및 slag 의 처분에 관련된 총괄비용과 작업자 피폭에 영향을 줄 수 있다.

magnetite layer로 덮여진 scrap철이 오염된 austenitic steel 보다 더 높은 slag 방사성능도를 나타내었는데 이는 후자의 방사능은 금속 matrix에

결합된 때문이다.

^{110m}Ag 핵종도 ^{60}Co 과 같은 형태로 거동한다. 90%는 melt에 10%는 slag 과 aerosol filter에 분포한다. ^{137}Cs 과 함께 ^{144}Ce 및 ^{154}Eu 핵종의 경우 거의 대부분은 slag에 분포되고 일부가 lining에 분포된다. 이들은 비점이 높기 때문에 aerosol filter 상에는 존재하지 않는다. ^{54}Mn 은 slag과 filter에 분포되며, 저비점의 ^{65}Zn 은 melt 및 일부 slag으로 부터 빠져나와 filter에 축적된다.

원자력 발전소 운전정지 수주 후 압력용기 SS lining의 방사능은 거의 지배적으로 ^{60}Co 에 기인한다. carrier gas로 iodine을 사용해서 기상전달법에 의해 Fe, Ni, Cr으로부터 ^{60}Co 을 분리하였다. plasma arc에 의해 용융된 금속인 금속액적이 steel표면에 냉각되어 가스화에 적합한 미세분말을 형성한다. iodine에 대한 기상의 운전온도는 1300-1600 K 범위였다. 분리는 여러 연속 이동단계로 이루어진다. Fe, Ni로부터 ^{60}Co 의 분리는 용이했으나 Cr으로부터의 분리는 아직 미지수이다 상용규모에서 성공적이라면 이 공정은 다음과 같은 두 가지의 잇점을 준다[2.2.2.32].

- 2차폐기물이 없다는 점과
- 반복적용에 의해 분리효율을 증가시킬수 있다는 점이다.

오염된 납벽돌과 다른 납차폐, 납관 혹은 lab. 폐기물 등이 두가지 방법으로 제염되었다. 진동연마법과 보다 효율적인 용융제염방법에 의해 수백 kg의 납이 대규모 crucible에서 전기가열에 의해 용융되었다. 고용융점을 갖는 slag-forming oxides(예를 들면, 30wt % Al_2O_3 + 30wt% SiO_2 + 4wt% CaO 의 mixture)가 melt에 첨가되어 20분간 방치되었다. 거의 모든 방사능을 포함하는 부유slag은 melt로부터 걸어져 고체폐기물로 처분된다. 제염된 납은 crucible 하단부근의 배출구를 통해 배출되고 molds에 부어져 적당한 모양으로 주조된다. 이 공정동안 소모된 납의 양은 단지 약 20%이며 가용온도는 673K였다. molten lead상단의 대기는 오염되므로 공기를 탈기하고 여과장치를 통과시키는 것이 필요하다. 제염된 납은, 매우 낮은

background 방사선을 요하는 고정밀 방사선 측정을 위한 차폐재로 사용하는 외에는, 무구속 사용되게 방출되어 질 수 있다.

원전 해체 시 발생된 금속성 scrap의 melt정제에 의해 Al을 제외한 모든 금속의 uranium 농도를 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ wt%로 낮출 수 있다.(aluminum의 경우 $1 \sim 2 \times 10^{-6}$ wt%). 오염정도는 slag조성에 크게 의존한다. borosilicate the alkali-oxidative slags은 철과 구리 및 이의 합금에 훨씬 효과적인 반면, aluminium은 fluoride type slag로 효과적으로 제염된다. 초우라늄원소를 포함한 여러 핵종으로 오염된 sodium potassium(NaK)공용혼합물이 NaCl 과 KCl의 inert salt혼합물에 기상 Chlorine에 의해 합금을 변환시켜 처분될 수 있었다[2.2.2.33].

독일의 Siempelkamp 와 KWU 에서 공동으로 수행한 최근의 연구에 의하면 약 1,000 톤의 저준위 금속 폐기물을 용융제염한 결과 제염 및 방사능 회석효과에 의해 98%에 해당하는 926 톤 의 금속은 재사용이 가능했으며 2 차 폐기물로 남은 물질들은 slag, cyclon dust 및 back-filter 등으로 전체의 2% 이내인 13 톤 이었다. 금속폐기물 용융시 Cs-137 은 slag 나 dust 내에 대부분 존재하여 이들을 제거함으로써 거의 100% 제거할 수 있었다. 그러나 Co-60 은 slag 내에 10% 정도 존재할뿐 대부분은 용융금속 내에 존재하여 이를 제거할 수가 없었다. 그러므로 용융금속 내의 Co-60 을 제거하기 위한 연구가 필요하여 프랑스를 중심으로 이 연구가 진행되었으나 아직까지 성공적인 결과를 얻지 못하였다. 이 연구가 성공되면 원전 해체시 혹은 원전 가동중 유지보수시 발생하는 방대한 양의 금속 폐기물을 획기적으로 줄일 수 있을 것이다.

독일에서는 Siempelkamp 와 KWU 를 중심으로 저준위 금속 폐기물의 용융제염 기술에 관한 연구를 1984 년 부터 착수하였으며, 1989년 제 1 단계의 연구개발 및 실험 실증을 완료하고 1989 년 부터는 2 단계 연구에 착수하였다[2.2.2.34~36]. 제 1 단계의 연구에서는 상용 용광로에 저준위 금속폐기물을 용융할 수 있는 특별한 장치를 개발하여 실험실증을 수행하

였으며, 74 Bq/g 이하의 저준위 금속폐기물을 1,500 톤 이상 용융제염하여 재사용하였다. 여기에 사용한 주요 시설로는 20 톤급 coreless induction furnace 이며 여기에 폐기물 취급장비, 필터 시스템 및 방출 가스 포집장치 등을 설치하여 연구하였다. 1989년에는 제 2 단계의 연구로써 금속폐기물 전용의 용융제염시설을 건설하여 1990년 이후 약 2,000 톤 이상의 금속폐기물을 용융제염하여 재사용하고 있다. 3.2 톤급 중간 주파수(300 - 500 Hz)의 coreless induction furnace 를 사용하였고 용융용량은 2 t/hr 이다. 이 시설은 저압에서 가동될수 있기 때문에 필터 시스템, 방출가스 포집장치 및 안전장치 등을 증강시켜 200 Bq/g 까지 오염된 금속폐기물을 용융제염할 수 있도록 설계되었다. 또한 Niederai-chbach 원전 해체시 발생하는 저준위 금속폐기물을 용융제염하기 위한 EIRAM 시설을 부지내에 건설하여, 운영하고 있으며 1989년 8월 현재 까지 약 150 톤의 금속폐기물을 용융제염하였다[2.2.2.37].

스웨덴에서는 Studsvik 에 용융제염시설을 건설하여 1987년 부터 실험실증하기 시작하였으며, 1988년 말 까지 400 톤 이상의 저준위 금속폐기물을 용융제염하였다. 3 톤 급 induction furnace 를 사용한 시설이며 스웨덴 자국 및 독일의 원전에서 운반되어온 금속폐기물을 용융제염하였다. 이 경험을 바탕으로 저준위 금속폐기물에 대한 용융제염기술은 안전하고, 환경에도 무해하며 경제성이 있는 기술로 평가하였다[2.2.2.38].

영국에서도 BSC 및 AEA 를 중심으로 용융제염법에 관한 기술개발을 하였다. 초창기에는 BSC 에서 상용의 4 톤급 arc furnace 를 개조하여 연구하였으며 750 Kg 의 오염된 금속폐기물을 용융제염하였다. 최근에는 AEA 에서 WAGR 의 해체사업의 일환으로 대규모용융제염시설의 건설을 서두르고 있다. 해체시 발생하는 금속폐기물에 대한 고감용율, 제염효과 및 금속의 재사용 가능성 등에 대한 재평가에서 용융제염 기술의 타당성이 인정되어 1989년부터 용융제염시설의 설계작업에 들어갔다[2.2.2.39~40].

프랑스에서는 해체 중인 G2/G3 원자로 부지 내에 15 톤급 arc furnace 를 사용한 용융제염시설을 건설하여 해체시 발생하는 금속폐기물을 용융 제염하려고한다. 여러가지 예비실험을 거쳐 1992 년 부터는 hot 실증을 수 행하였다[2.2.2.41]. 또한 프랑스에서는 용융제염기술의 사용범위를 좀더 높은 방사능준위의 금속폐기물에 적용하기 위한 연구로써 PWR 압력용기 벽에서 채취한 금속시편을 가지고 Co-60 성분을 효과적으로 제거하기 위 한 연구를 수행 하였다[2.2.2.42]. 이 방법은 용융금속에 Iodine 가스를 통 과시켜 Co 성분을 MI_2 상태인 기체로 만들어 이 기체를 포집하여 제염하 는 방법으로써 Co 성분의 분리는 가능하나 경제성으로 볼때 용융된 폐기물을 ingot 에 주조하여 처분하는 것이 더 경제적이라고 보고하였다. 그러므로 용융금속에 존재하여 분리가 어려운 Co-60 등을 효과적으로 분 리시킬 수 있는 기술에 대한 연구가 요망된다.

미국에서는 1950년 대에 플루토늄 및 우라늄의 분리방법으로 용융제염기 술이 개발되어[2.2.2.43~45] α 핵종분리의 중요한 기술로 발전시켰고 이러 한 기술을 바탕으로 1983 년 Idaho National Engineering Lab. 에서 원자 력 시설로 부터 발생된 금속폐기물을 재사용하기 위한 연구를 시작하여 현재는 하루에 680 Kg 의 금속폐기물을 용융제염할 수 있는 시설을 갖추 고있다.

일본에서는 JPDR 제염해체 기술개발의 일환으로 용융제염기술개발을 1987년 부터 수행해 왔다. JPDR의 부지 내에 0.5 톤급의 induction furnace 를 이용한 용융제염시설을 건설하여 1992년까지 hot 실증을 마쳤 으며 1993년 부터 본격적인 2 단계 연구를 추진하고 있다[2.2.2.46].

지난 5년간 재활용을 위한 오염금속의 용융제염기술이 새로운 산업으로 부각되어, 방사성 금속폐기물량을 최소화하기 위한 확립된 기술이 이용되 고 있다. 현재 다음 4기의 plant에서 산업규모로 오염금속을 용융제염하고 있다.

. CARLA Plant, Siempelkamp, Germany (1989 가동시작)

- . STUDEVIK Melting Facility, Sweden (1987 가동시작)
- . INFANTE Plant, Marcoule, France (1992 가동시작)
- . SEG Plant, Oak Ridge, USA (1992 가동시작)

(2) 국내의 기술개발현황

현재 국내의 경우 가까운 장래에 TRIGA연구로의 해체를 포함하여, 원전 유지.보수 시 발생되어 각 발전소에 보관 중인 금속폐기물이 급격히 증가하고 있으며(고리 1 호기 = 495 드럼, 고리 2 호기 = 228 드럼) 또한 장래 원전 해체시 발생할 많은 양의 금속 폐기물을 효과적으로 제염하여 재사용하기 위하여 용융제염기술의 개발이 필수적이라고 판단된다.

국내에는 아직 이 분야에 대한 연구가 이루어지지 않았으며 기술 추적단계에 있다. 금속의 용융기술 자체는 각 대학이나 연구기관 및 산업계에서도 쉽게 활용하고 있는 기술이나, 용융제염기술은 고온분위기에서 furnace를 주위환경과 격리시켜 작업해야 하며, 방사성 물질로 오염된 slag 제거 기술, 용융금속으로 부터 방사성 오염물질 분리 및 제거기술 등이 복합되어야 성공적으로 수행할 수 있으며 이 분야에 대한 연구개발이 요망된다.

(3) 조사 연구개발 사례에 대한 평가

용융제염기술은 유럽공동체, 미국 및 일본 등의 원자력 선진국에서 '80년대 초 부터 기술개발에 착수하여 많은 기술이 축적되었다. 특히 방대한 양의 금속폐기물이 발생하는 원전 해체사업을 수행하는 곳에서는 필수적인 기술로 평가되며, 독일의 Siempelkamp, 프랑스의 G3 및 일본의 JPDR 등의 폐로부지 내에는 용융제염시설이 건설되어 발생된 금속폐기물을 용융제염하여 금속을 재사용하고 있다. 그러나 영국에서는 AEA를 중심으로 WAGR 폐로시 발생하는 금속폐기물을 용융제염하기 위한 시설의 건설을 계획하고 있으나, 해체시 발생하는 금속폐기물에 대한 고감용율,

제염효과, 금속의 재사용 가능성 및 안전성 등에 대한 재평가를 하는 등 조심스럽게 추진하고 있다.

또한 현재까지는 74 Bq/g 이하의 저준위 금속폐기물에 대해서만 기술을 적용하고 있으며 이것은 용융금속 내에 존재하는 Co-60 등을 경제적으로 분리할 수 있는 기술이 개발되지 않았기 때문이다. 이에 대한 연구가 프랑스에서 이루어졌으나 큰 효과를 얻지 못했으며, 용융금속 내의 Co-60 을 경제적으로 제거할수 있는 기술이 개발되면 금속폐기물의 재사용에 크게 기여할 것으로 판단된다.

용융방법 중, 세라믹 도가니 주위에 냉각 시스템과 유도코일을 설치하여 전류를 흐르게 하여 자장을 형성시켜 도가니내의 금속에 유도전류를 흘려 금속을 용융시키는 유도로를 사용한 용융법이 용융속도가 빠르고 발생된 분진과 fumes의 포집이 간단하며 비교적 다양한 종류의 scrap을 적용할 수 있을 뿐만 아니라 용융조건의 조절이나 용융금속의 교반조작이 용이한 특성 때문에, 철금속이 대부분인 오염시설의 용융제염법으로 적합한 것으로 조사되었다. 이에 반해 비철금속의 용융제염에는 저항로 용융법이 효과적인 것으로 조사되었다.

오염금속 재질별 용융제염효과를 조사한 결과, low-alloy steel의 경우 U은 오염전 준위 수준까지 U의 농도를 낮출 수 있으며 ^{239}Pu 과 같은 초우라늄 핵종 역시 거의 background수준까지 감소시킬 수 있다. 반면 ^{60}Co , ^{55}Fe , ^{63}Ni 과 같은 방사화 생성물은 melt상에 잔존하게 되어 제염효과가 저하된다. 그러나 이 경우 용융에 의해 이들 핵종을 제외한 핵종의 분리제거가 이루어져 방사능농도가 감소되고 용융금속 전체에 균일하게 희석시키는 효과를 얻을 수 있으므로 적절한 방사성준위로 감쇄될 때까지 저장되어진 후 용이하게 관리할 수 있다.

Cr성분이 12-30% 함유되는 스텐레스강은 Fe, Ni, Co, Mn 및 Cr 등의 구성성분이 slag이나 fume으로 이동하지 않고 ingot내에 잔류하는 성질 때문에 low-alloy steel에 비해 용융제염효과가 떨어지는 것으로 조사되었

다.

오염핵종의 대부분이 uranium인 Cu나 Cu합금의 경우, uranium이 오염 전 준위까지 제거되어 iron이나 steel 재질보다 오히려 용융제염효과가 우수하였다.

용융온도가 낮은(315-425C) Pb나 Pb합금은 연속용융조작에 의해 효과적으로 제염되어질 수 있다. 우선 Pb의 빙점온도까지 냉각시켜 Cu, Ni, Zn 등이 비용해성 slag으로 제거된 후 Sn, As, Sb 등을 NaOH/NaNO₃용제로 산화시켜 분리하고 Au, Ag 등은 Zn과 공침시켜 제거하면 99.99%의 순수한 Pb를 얻을 수 있다.

용융제염기술의 요소기술로는, 오염 금속폐기물을 용해하는 기술, 용융체와 slag의 분리기술, 조업중 고온의 Furnace와 작업환경의 밀폐기술 및 분진 포집기술 등을 들 수 있다. 해외 원자력 선진국에서는 이들 기술에 대한 많은 적용경험을 통해 기술이 축적되어 있으며, 각 요소기술의 성능향상을 위한 기술개발과 함께 건설된 용융시설을 통해 연속적으로 금속폐기물을 용융제염하여 꾸준히 재활용하고 있는 실정이다.

국내의 경우 원전 유지보수시 발생하여 각 발전소에 보관 중인 금속폐기물이 급격히 증가하고 있으며 또한 장래에 TRIGA 연구로 및 원전 해체 시 발생할 많은 양의 금속폐기물을 제염 및 재사용을 위하여 국내에서도 용융제염기술을 확보하는 것이 요구된다. 용융제염기술의 각 요소기술의 개발은 국내에서도 충분히 가능할 것으로 판단된다.

그러나 해외사례를 살펴볼 때 제염대상오염물에 형성된 오염핵종과 오염특성이 다르기 때문에 사전 시료채취에 의한 검증시험을 통해 용융대상에 따른 용융온도, 용융시간, 용제의 조성 등과 같은 용융조건을 최적화하는 것이 필요할 것이다.

3. 제염폐기물 처리기술

가. 서문

방사성 금속폐기물의 재활용을 위하여 사용하는 전해제염, 화학제염 및 물리제염 등의 표면제염 후에는 이차 폐기물 발생이 반드시 수반되며, 경제적인 금속폐기물 재활용을 위해서는 이러한 이차 폐기물의 발생량을 최소한으로 억제하여야 할 필요가 있다.

제염폐액의 처리법은 폐액의 조성, 농도 및 발생량 등 폐액의 특성에 크게 의존하므로 이것들을 고려하여 적절한 방법을 선택해야 한다. Table 2.2.3.1에 방사성 금속폐기물 재활용을 위한 제염후 발생되는 폐액의 특성을 개략적으로 분류하여 나타내었다.

Table 2.2.3.1. Classification of Secondary Wastes after Decontamination for Recycling of Radioactive Metal Wastes

제염기술	제염 폐액 특성			비고
	폐제염제	금속 이온	핵종	
고농도 화학제염	황산: ~0.5M	-Ce: ~10mM -Fe: ~5,000ppm -Cr: ~1,000ppm -Ni: ~5,00ppm	-Co, Cs, Sr : 각 10 ppm -알파핵종 : 미량	
전해제염	산 전해질	황산10% 또는 인산 80%	-Fe: ~5,000ppm -Cr: ~1,000ppm -Ni: ~5,00ppm	-Co, Cs, Sr : 각 10 ppm -알파핵종 : 미량
	중성 전해질	중성염 : ~ 80%	-Fe: ~5,000ppm -Cr: ~1,000ppm -Ni: ~5,00ppm	-Co, Cs, Sr : 각 10 ppm -알파핵종 : 미량
연마제염	고체 연마제	-	표면오염방사능	

Table에서 보는 바와 같이 금속폐기물 재활용을 위한 제염기술 적용시에는 액체폐기물과 고체폐기물이 함께 발생하나, 연마제와 같은 고체폐기물은 처리가 용이하여 큰 문제가 되지않으며 액체 폐기물의 처리방법이 주요한 문제가 된다. 제염폐액을 처리하는 방향은 대체로 폐액으로부터 제염제나 금속이온과 같이 유효성분을 분리하고 방사성 핵종만을 별도로 제

거하는 재생적 방법과, 폐액 전체를 고정화 매질을 이용해 순수한 물과 기타 성분으로 분리 정화하는 방법을 생각할 수 있다. 재활용을 위한 제염폐액은 고농도의 화학제가 포함되어 있고 금속이온의 농도가 매우 높아 어느 특정 기술만으로 처리하기는 어려울 것으로 보인다. 일반적으로 알려진 방사성 액체폐기물의 처리방법을 원리에 따른 분류를 하면 다음과 같다 [2.2.3.1].

- 중화침전
- 흡착 및 이온교환
- 전착법
- 막분리
- 증발농축

이상의 기술들을 폐액중 유효성분 분리를 통한 폐액 재생기술과 최종 정화처리기술로 분명하게 구분하기는 어려우나, 중화침전법이나 증발 농축법은 폐액을 재생하는 목적 보다는 폐액을 최종처리하여 배출시키는 기술에 가까우며 다른 기술들은 재생 및 정화공정에 복합적으로 적용되는 기술이라 할 수 있다.

나. 기술 개발 현황

(1) 중화 침전

(가) 단일 침전 공정

화학반응에 의해 침전을 형성하는 이 공정은 과거와 현재 중·저준위 방사성폐액의 처리에 널리 사용되어 왔다.

단일공정에 대한 핵종별 운전 pH와 제염계수값을 Table 2.2.3.2에 정리하였다.

Table 2.2.3.2. Simple Process Treatment

제거 핵종	처리공정	pH	DF
Pu, Am ⁵¹ Cr ⁵⁴ Mn	Hydroxides(especially ferric), Oxalates	7-12 1	>1000
	Ferrous Hydroxide	>8.5	>100
	Manganese hydroxide, Manganese dioxide	>8.5	>100
	⁵⁸ Co, ⁶⁰ Co, ⁵⁹ Fe	Ferrous or ferric hydroxides	>8.5
⁹⁰ Sr	Ferrous hydroxides	7-13	pH dependent
	Calcium or iron phosphate	>11	>100
	Calcium carbonate	10.5	>100
	Manganese dioxide	>11	>100
	Barium sulphate	>8.5	>100
	Polyantimonic acid	≅1	>100
Zr, Nb, Ce	Hydroxides(especially ferric)	>8.5	100-1000
Sb	Ferrous hydroxides	5-8.5	5-10
	Titanium hydroxide	5-8.5	10-100
	Polyantimonic acid and Manganese dioxide	≅1	20-40
	Diuranate	8.5-10.5	20-30
Ru	Ferrous hydroxide	5-8.5	5-10
	Copper + Ferrous hydroxides	8.5	10-25
	Cobalt sulphide	1-8.5	30-150
	Sodium borohydride	8.5	50
Cs	Ferrocyanide	6-10	>100
	Zeolite	7-11	10
	Tetraphenylbotayr	1-13	100-1000
	Phosphotungstic acid	≅1	>100
	Ammonum phosphomolybdate	0-9.5	>10

(나) 복합처리 공정

화학침전공정에 의한 제염효과는 비교적 낮으므로, 이 방법은 염이나 부유고체농도가 높아서 열증발법이나 이온교환법 등에 의한 농축이 불가능한 경우나 폐기물량이 다량인 경우에 효과적으로 사용되며 이온교환법이나 증발법의 전처리 공정으로 사용될 수 있다.

방사성폐액의 처리에 화학침전법이 가장 널리 사용되고 있으나 폐액조성이 변화될 수 있고 방사성과 비방사성물질이 혼합되어 있는 경우 화학

침전공정만으로는 효과적인 처리결과를 기대하기가 어렵다. 따라서 효과적인 처리를 위해서는 앞에서 살펴본 공정을 조합해서 사용하는 것이 타당하다. 복합공정의 경우, 각 단일공정의 최적조건들 사이에서 최종적으로 발생된 조건이 얻어져서, 폐액종 특히 핵종 총 α , 혹은 총 $\beta-\gamma$ 방사능에 대한 총괄제염계수값을 나타내게 된다.

위에서 살펴본 단일 공정을 포함해서 사용하는 방법은 다단계의 회분식 공정이나 연속침전공정을 들 수 있다. 예를 들면 caesium 제거를 위한 ferrocyanide 침전후 strontium 제거를 위한 phosphate처리를 수행하였다. 이때 필요한 조작은 ferrocyanide 침전후 다음 단계 적용전에 pH를 올리는 조작 뿐이었다[2.2.3.2].

이중 공침조작의 경우 하나의 시설만이 필요하며 한종류의 sludge만을 발생시킨다. 영국의 Harwell에서는 strontium과 caesium 모두에 대해 제염효과가 좋은 복합 phosphate ferrocyanide로 중.저준위 폐액을 처리한 바 있다. 복합floc의 침강을 원활히 하는 ferric hydroxide floc.을 얻기위해 ferric sulphate가 첨가되었다. 평균 25~30의 총괄 제염계수가 얻어졌다 [2.2.3.3].

헝가리에서는 세탁폐액처리를 위해 pH 8~9에서 ferric hydroxide, calcium phosphate 및 copper ferrocyanide 를 사용한 복합 침전공정을 pilot규모로 조사하였다. 이 경우 strontium에 대한 제염계수는 30 그리고 cobalt 와 caesium에 대한 제염계수는 200이 얻어졌다. 스위스의 Beznau 에서는 ferric hydroxide-ferrocyanide침전법을 사용해서, ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{110}Ag , ^{125}Sb 핵종에 대해 각각 690, 170, 8 및 125의 제염계수 결과를 얻었으며, 나머지 동위원소의 제염계수값은 100~2200 범위였다[2.2.3.4].

프랑스 LaHague의 COGMA에서는 중준위폐기물 처리를 위해 titanium hydroxide, barium sulphate, cobalt sulphide 및 nickel ferrocyanide의 복합 침전처리를 통해 α 와 $\beta-\gamma$ 에 대해 각각 100~1000, 20~50 의 총괄 제염계수값을 얻었다. 이때의 폐액 감용계수는 30~60이었다.

동일한 폐액에 대해 여러 가지 침전공정에 의한 독일의 Karlsruhe의 제염결과와 종류가 다른 폐액에 대해 벨기에의 MOL에서 수행한 결과를 각각 Tables 2.2.3.3~4에 나타내었다.

Table 2.2.3.3. Decontamination and Volume Reduction Factors for Different Method of Precipitation Applied at Karlsruhe

처리법	제염계수	감용비
탈탄소 반응 (Ca(OH) ₂ 의 양론비 주입)	α 방사체 : 100 ⁹⁰ Sr : 10 혼합핵종 : 2-5	800
소다침전 (250ppm Ca(OH) ₂ 의 주입 및 Na ₂ CO ₃ 에 의한 침전)	α 방사체 : 100 ⁹⁰ Sr : 10-20 혼합핵종 : 2-10	300
iron/phosphate 침전 (250ppm Ca(OH) ₂ + 100ppm FeCl ₃ + 200%Na ₃ PO ₄)	α 방사체 : 500 ⁹⁰ Sr : 50-100 혼합핵종 : 5-100	120
2단계침전 (1) ¹³⁷ Cs 침전 (NiSO ₄ + K ₄ [Fe(CN) ₆] at pH9 (2) iron/phosphate 침전	¹³⁷ Cs : 100	80

Table 2.2.3.4. Chemical Treatment of Liquid Wastes at the Cen/Sck, Mol, Belgium

운전 조작 방법	처리 량	화학제	주입농 도 (ppm)	제거핵종	제염 계수	농축도 (m ³ /t)
회분 식	125 m ³	Cu ₂ Fe(CN) ₆	50-100	¹³⁴ Cs, ¹³⁷ Cs	50-100	10.000-20.0 00
		Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	50-100	⁵⁸ Co, ⁶⁰ Co	20-80	10.000-20.0 00
		BaCO ₃ /BaSO ₄	500-100	⁹⁰ Sr	70-90	00
		Fe(OH) ₃	0 40	α	50-100	1.000-2.000 7.000
연속 식	70m ³ / h	Ca ₃ (PO ₄) ₂	100	⁹⁰ Sr α β, α	20 30-50 10-25	5000

(다) 방사능 분리공정

용액중에 존재하는 대부분의 핵분열생성물로 부터 plutonium 및 다른 α 방사체를 분리하는데 낮은 pH조건에서의 침전법이 사용될 수 있다. 이는 α 함유폐기물의 처분시에 매우 모사된 조건이며 이들의 양을 최소화 할 수 있는 잇점이 있다. 독일 KFK, karlsruhe에서, CEC program과 관련하여 OXAL공정의 적용 및 개선연구를 수행하였다 [2.2.3.5].

산성의 중준위폐액은 처음 초기농도가 1~1.5 mol/l인 질산농도를 낮추기 위해 formicacid나 formaldehyde를 사용해서 탈질공정이 적용된다. 이렇게 함으로써 그후 중화단계에서 염이 생성되는 것이 방지된다. 탈질 반응동안 oxalic acid를 첨가하면 Pu, Am등의 악티늄원소들은 침전되어진다. 이들의 농도가 낮기 때문에 carrier가 사용되어야 한다. 악티늄 슬러지를 분리한 후 Cs은 nickel ferrocyanide로 침전되어진다. Fe 수산화물의 형성으로 Ru과 Sb가 공침되도록 Fe³⁺가 첨가된다. 이때 pH는 9까지 상승한다. Cs, Sb 및 Ru에 대한 제염 계수는 각각 280, 12, 6 이었다.

이와 유사한 재처리 폐액처리에 대한 일단계 침전공정연구가 스위스 KFA Jülich 에서 수행된 바 있다[2.2.3.6~7].

이상에서 화학처리법 특히 대부분 이온교환 및 흡착반응기구가 함께 이루어 지는 화학적침전법은 침강, 여과 및 원심분리와 같은 기계적분리공정과 함께 사용되어야 한다. 현재 이 처리방법은 다음과 같은 장점 때문에 원자력 연구시설이나 재처리시설에 가장 많이 이용되고 있다.

화학적 침전처리법의 장점으로서는, 사용화학제가 비교적 저가이므로 처리공정의 비용이 낮고, 부유고체나 용액 중 염의 제거뿐 아니라 다양한 종류의 핵종을 제거할 수 있으며, 침전제의 조성변화에 의해 처리하고자 하는 폐액조성 변화가 용이할 뿐만 아니라, 비교적 많은 양의 비방사성 용질로부터 방사능의 분리가 가능하다는 점이다. 그러나 제염계수가 낮고, 비교적 다량의 방사성 sludges를 발생시키는 단점이 있다.

따라서 이 분야에서 추가로 연구개발해야 할 분야로는 sludges의 분리조작에 의한 감용비와 제염계수를 증가시킬 수 있는 기계적 혹은 전처리 및 후처리 기술을 들 수 있다. 이를 위해서는 기계적분리장치의 개선이나 개발, 폐액특성에 따른 화학적 침전제의 선택 및 개발 그리고 한외 여과법이나 전기적 미세여과법 등과 같은 다른 처리방법과의 상호 보완적인 방법의 선택이나 개발 등이 필요할 것으로 보인다.

(2) 흡착 및 이온교환

흡착 및 이온교환 방법은 폐액중의 금속이온 제거 및 회수에 널리 사용되어 온 널리 알려진 기술이다. 금속이온의 회수는 비교적 단순하다. 금속이온이 포함된 용액이 고정상의 매체를 통과하면서 고정상에 형성되어 있던 양이온 기능의 활성점과 접촉하게 되면 서로 교환 반응이 일어나게 된다. 이때 금속이온의 전환 정도는 고정상 활성점과 교환되는 금속이온과의 선택도에 의존하게 되며 일반적으로 나트륨 형태 또는 수소이온 형태가 가장 많이 적용된다. 이온교환 흡착처리기술은 유기 및 무기 이온

교환제를 이용한 흡착 방법과 이들 흡착제에 전기적 포텐셜을 동시에 이용하는 전기흡착 방법이 이들에 대한 특성 및 기술개발 현황을 요약하고자 한다.

(가) 유기 이온교환수지 및 착화성 고분자

강산 및 약산 형태의 이온교환 수지가 있으며 금속이온의 회수에 사용되는 형태는 황산기를 갖는 강산 양이온 교환수지이다. 이 형태는 어느 특정 금속이온에 대한 선택도에 대한 차이가 없어서 금속이온의 분리 및 회수에 적용되기 보다는 용액의 최종 정화 목적에 주로 부합된다. 반면에 카르복실산과 같이 약산의 이온교환제는 어느 특정 금속이온에 대한 선택성을 나타낼 수 있다. 작용력의 세기가 pH 에 상당하게 의존하기 때문에 이온교환 수지로부터 선택적으로 금속이온을 stripping 할 수 있다. 전형적인 이온교환 수지는 약 2meq/g 의 용량을 가지며 고농도의 금속이온 용액을 정화하기 위해서는 아주 많은 양의 이온교환수지가 필요하게 된다. 그러나 약산의 이온교환제와 같이 어느 특정이온을 선택적으로 제거하는 경우 그런 문제를 해결할 수도 있다. 방사성 폐액으로부터 핵종 및 금속이온을 회수하는 데에도 이온교환수지가 많이 사용되어 왔다. 사용후 핵원료 저장pool의 냉각수 정화처리에 널리 사용된다. 이온교환수지는 충전탑에 bead형태로 사용하거나, filter에 연결하여 분말형태로 사용된다. 충전탑에서 bead형태의 수지를 사용하는 경우 소량의 용액에 흡착된 핵종을 유출시켜 이온교환체를 재사용할수있으며 분말수지는 일회성의 filter precoat로 사용된다. 이 분말수지는 충전탑을 막을 수 있는 입자를 제거하기 위한 전처리 조작이 불필요할 뿐 아니라 이온성 및 콜로이드 물질 모두를 제거할 수 있는 장점이 있다. 유기이온교환체는 열 및 방사선에 의해 열화되기 쉬우며, 어떠한 화학적 조건에서도 열화될 수 있다. 유기이온교환수지의 처분을 위한 고정화가 가능하지만, 이들이 핵종의 이동성을 증진시키고 장기간 처분안정성에 영향을 줄 수 있는 유기리간드의 잠재적인

발생원이 될 수 있다는 점에서 폐기물형태로의 장시간 안정성을 고려해야 한다.

이온교환공정에 의한 질산폐액으로부터 Pu, Am의 제거에 대한 광범위한 연구도 수행되었다. Rocky Flats에서는 1~10mg/l 농도의 Pu, Am을 함유한 폐액을 10⁻²mg/l 이하로 처리해서 악티늄원소를 회수하고자 하였다. 첫 번째 회수단계에는 PUREX type의 용매추출법을 사용하였으며, 두 번째는 Pu회수 음이온 이온교환공정을 이용하였다. 그 후 Pu, Am의 정화공정 역시 음이온 및 양이온교환 사용공정이었다. Rocky Flats에서의 연구는, 겔 타입의 수지와 새로운 미세공성 수지를 포함한 여러 종류의 수지를 시험하는 것이었다. 7M HNO₃로부터 Pu의 흡착은 추출된 Pu(NO₃)₆²⁻ 착물의 크기에 크게 영향을 받았으며, 폐액의 온도를 60~70℃로 조절함으로써 흡착속도가 크게 증진되었다.

Pu 오염물질의 산침지조작으로 발생된 황산폐액으로부터 Am을 분리하기 위한 이온교환공정이 개발되었다. 강염기성 음이온수지를 사용하여, 음이온성 황산염착물인 Am(SO₄)₂⁻, Am(SO₄)₃³⁻과 같은 형태로 2M 황산용액으로부터 Am이 추출되었다. 0.5~5 mg/l 농도의 Am을 함유한 폐액의 처리시 10⁴의 DF값이 얻어졌다. 독일의 KfK에서는 세 종류의 중준위 폐액으로부터 악티늄원소 제거에 대한 실험실 규모의 이온교환 공정을 개발하였다. β-γ 방사체의 경우, 흡착은 이온교환 기술의 확장된 공정으로 생각할 수 있다. 기존 이온교환체상에서 흡착되어질 수 없는 미해리되거나 착물화된 화학종의 경우에 특히 그러하다. 활성 charcoal은 또한 ⁶⁰Co와 같은 방사성핵종을 효과적으로 제거할 수 있다.

Savannah River에서는 Cs의 제거에 효과적인 유기이온교환체를 시험하였다. resorcinol과 formaldehyde로 만든 polymer인 이 수지는 고농도 염기 폐액에서 내화학적 내방사능성이 우수함이 입증되었다. 다른 수지에 비해 Cs 제거효과가 우수하고, Kd값은 나트륨농도에 무관했으며 칼륨과의 경쟁반응에 의해 제한되었다. 최적 pH는 2M이상의 고농도 NaNO₃에서 거

의 12.5이었다. 이 수지는 나트륨이온과 경쟁반응을 일으키는 Sr의 제거에는 큰 효과가 없었다. 인도에서도 염기성용액으로부터 Cs의 제거에 resorcinol formaldehyde 수지를 사용한 실험결과 효과적인 결과를 얻었다. 실제 폐액을 사용한 실험에서 약 2000의 DF값이 얻어졌다. 몇몇 phenolic polymer 또한 상기와 같은 용액으로부터 Sr의 선택흡착성을 나타내었다.

최근에는 미국의 Los Alamos National Laboratory에서 고농도 금속이온 폐액으로부터 특정 금속이온을 회수할 목적으로 상용 및 새로운 약산 이온교환체에 대한 활용성을 조사하였다. 상업적으로 폐액처리에 널리 활용되어 온 이온교환수지와 선택성을 향상시키기 위한 새로운 착화제가 조사되었다.

금속이온을 제거하는 대신에 특정이온을 선별적으로 분리하기 위한 이온교환 및 착화제에 대한 광범위한 조사가 이루어 졌으며 여기에는 전이금속에 효과적인 Oxine (8-hydroxyquinoline)과 이 관능기를 수지에 부착시킨 새로운 형태에 대해 연구하였다.

이 외에 Polyamine 또는 Polyamine을 기존의 고정화 매체에 접합시키는 시스템도 금속이온 회수에 효과적인 것으로 보고되고 있다.

(나) 무기 이온교환체

무기흡착제를 여러 종류의 방사성폐액의 처리에 사용하게 된 것은 내방사능과 내화학성이 높고 고정화 매트릭스에 적합한 때문이다. 무기이온교환체는 천연무기물이나 합성물질을 사용할 수 있다. 이들은 유기이온교환체와 마찬가지로 이온교환조작으로 이루어진다. 천연무기물로는 zeolite, clay, feldspars와 같은 alumino silicate물질이며, 합성이온교환체로는 다음과 같은 것을 들 수 있다.

- 수화금속산화물(hydrous titanium oxide, polyantimonic acid)
- 비용해성 다원자가 금속염(titanium phosphate)

- 비용해성 헥테로 다중산 염(amonium molybdophosphate)
- 비용해성 hexacyanoferrates를 기초로 한 착염
- 합성 zeolite

천연무기물은 가격이 싸지만, 순도가 낮고 충전탑에서 사용할 때 물리적 성질이 불량해서 실제 산업적으로 이용하기에는 어려움이 있으므로 흔히 화학적 혹은 열처리가 필요하다. 무기이온교환체는 입상으로 제조될 수 있지만 특히 핵종에 대한 제염계수를 높이기 위해 화학침전공정에 의해 제조된 미세분말형태로 사용할 수 있다. 무기이온교환체는 여러 원전에서 사용하고 있지만 실제로 적용되는 분야는 폐액으로부터 Cs, Sr과 같은 핵분열 생성물의 제거에 국한된다. 무기이온교환체를 대규모로 적용한 예는 영국 Sellafield의 Site Exchange Effluent Plant(SIXEP)로, 핵연료저장냉각지의 냉각수를 처리하는데 이용하였다. Cs, Sr에 대한 평균 제염계수는 각각 2000, 500으로 bed 용적의 약 20000배를 처리할 수 있었다. 지난 몇 년간, 핵분열생성물, 방사화생성물 및 α 방사체 제거에 무기이온교환체가 널리 적용되어 왔다. 한의여과법과 조합해서 소량의 무기이온교환체를 사용한 경우 매우 높은 제염효과가 얻어졌다. 많은 종류의 이온교환체가 존재하므로, 악티늄원소, 핵분열생성물 및 방사화 생성물의 제거에 적합한 무기이온교환체의 선택에 의해 보다 효과적인 제염결과를 얻을 수 있다. 대규모 입상형태의 무기이온교환체를 사용하는 것은 기계적 강도가 취약해서 용이하지 않으며, 이에 대한 연구개발이 진행되고 있다. 무기이온교환체의 적용범위를 확대하기 위한 연구개발에 관심이 집중되고 있으며 몇몇 실제규모의 실험이 수행된 바 있다. Harwell에서는 중·저준위 폐기물처리에 무기흡착탑의 적용가능성을 확인하기 위해 1982년 이래 연구를 수행해 왔으며 현재 성능실험을 진행하고 있다. 핵분열 생성물과 악티늄원소 제거에 대한 흡착탑의 효율과 pH, 온도와 같은 공정변수의 영향 등에 대해 조사한 결과 이들 물질의 유용성이 확실히 입증되었다. 4 M HNO₃-pH 12까지의 범위에서 antimonie acid, hydrous titanium oxide 및 MnO₂를 사용

하여 Pu, Am 및 Np에 대한 분배계수(K_d)값을 회분식실험으로 측정한결과, 넓은 pH범위에서 antimonie acid가 매우 효과적인 반면 다른 물질의 경우보다 pH의존성이 컸다. 악티늄원소에 대한 친화도는 일반적으로 $Pu^{+4} > Am^{+3} > NpO_2^+$ 의 순이었으며, 제거속도는 Np에 비해 Am과 Pu이 보다 빨랐다. Harwell에서는 또한, 무기흡착탑에서의 흡착, 탈착 및 이온교환용량을 시험하기 위한 고정탑실험도 병행하였다. 이와 함께 흡착제의 물리적성질도 시험중이다. 이와 유사한 조사가 여러 다른 연구그룹에 의해 수행되고 있다. 특히 hydrous titanium oxide(HTiO)를 적용하는 연구에 초점이 집중되고 있다.

AGIP Nucleare에서는 CEC연구 프로그램으로 무기이온교환체로 HTiO를 선택하여 핵종제거 특성을 조사하였다. sol-gel 법으로 HTiO를 제조하여 Cs^+, Sr^{2+} 및 Eu^{3+} 를 사용한 실험결과 약 3~5 meq/g의 교환용량을 나타내었다.

MOX고속증식로 핵연료의 재가공중 생성된 Pu과 Am을 함유한 중준위 폐기물의 처리와, Am정제조작중 발생한 oxalate용액의 처리를 위한 흡착탑조사가 이루어졌다. 그 결과 HTiO는 oxalate용액중 Am의 방사능농도를 약 3.7×10^9 Bq/m³에서 약 1.5×10^5 Bq/m³으로 낮출 수 있었다. 이차 폐기물은 sol-gel HTiO 공침에 의해 처리한 결과 악티늄원소에 대한 DF 50~100이 얻어졌다.

중국에서는 α 방사체와 핵분열생성물을 함유한 폐액의 처리에 NaTiO를 사용하여 조사하였다. 무기흡착제의 제조, 특성 및 이온교환용량 등을 조사하였으며, 그 결과 중성이나 염기성용액에서 단원자가이온보다 다원자가이온에 대한 선택도가 보다 컸으며 0.6M NaNO₃용액에서의 Am, Pu에 대한 k_d 값은 $10^3 \sim 10^4$ 범위였다.

핀란드에서는 Sr에 대한 선택흡착제로 HTiO를 사용하여 1.4 m mole Sr/g의 이온교환용량결과를 얻었으며, 1M 붕산과 4M NaCl을 함유한 용액으로부터 약 100의 DF를 얻어 Sr제거에 효과적임을 보고하였다.

HTiO와 다른 무기이온교환체를 한외여과법과 조합하여 사용한 경우 이온 교환용량은 거의 유사했으며 흡착속도 증진에 필요한 비표면적을 크게하기 위해 미세분말을 사용하였다.

영국 CEGB에서는 ACF 저장지 냉각수의 핵분열생성물 제거에 무기이온 교환체의 사용에 대해 연구하였다. Cs제거를 위해 천연 및 합성 zeolites, hexacyanoferrate 등을 조사한 결과 천연 zeolite가 가장 제염효과가 높았다. Magnox핵연료의 carbonate 용해에서 발생한 약 2 g Mg/l를 함유한 폐액처리에 적합한 흡착제를 조사하기 위한 연구결과 Co와 Sr은 MnO₂에 의해 가장 효과적으로 제거된 반면 Cs은 Zeolon900에 의해 그리고 U은 유기 음이온교환수지에 의해 효과적으로 제거되었다.

인도에서는 사용후 핵연료저장 pool 냉각수 처리를 위해 copper hexacyanoferrate를 함침시킨 다공성 음이온 교환수지를 사용해서 pilot규모의 실험을 수행한 결과, 시간당 80 bed volume의 유속에서 Cs에 대한 1000 이상의 DF값이 얻어졌으며, 총 처리량은 20,000 bed volume이었다.

미국의 Duratek사는 방사성 폐액 처리에 특별히 적용할 수 있는 일련의 무기 이온교환체를 개발하였다. 이들 "Durasil"물질은 기계적 성질이 우수한 유리나 탄소체를 기조로 하여 표면에 활성 이온교환 site가 생성된 물질이다.

중국에서는, 여러종류의 산성폐액중 Ce의 제거에 적합한 이온교환체에 대한 조사를 하였다.

전술한 모든 흡착체는 양이온종의 제거에 대한 것이나, 실제 폐액중에는 음이온종 또한 존재한다. 예를 들면, iodine과 technetium은 각각 I⁻, TcO₄⁻로 존재한다. 다른 음이온종들도 폐액중 착화제의 존재로 인해 UO₂(CO₃)₃⁴⁻와 같은 착물형태로 발생할 수 있다. 무기이온교환체에 의한 음이온종의 제거에 대한 연구가 Salford대학에서 수행되었다. Zirconium 산화물, titanium산화물과 같은 음이온성 함수산화물에 의한 iodine, technetium의 제거가 조사되었다. 이 연구에는 흡착제의 열 및 방사능 안

정성에 대한 시험과 고정화 및 침출거동에 대한 기초조사도 포함되었다. lab 규모로, 염기성용액으로부터 음이온의 추출에 소수성 amines으로 개질된 goethite사용이 최근 보고된 바 있다. Cs제거를 위해 대규모 충전탑에 사용할 수 있는 입상의 hexacyanoferrate화합물의 제조와 성질이 최근 검토되었다. Cr, Co, Cu, Ni, Sn, Tc, Zn 및 Sr 등의 hexacyanoferrate화합물이 Cs의 제거에 이용될 수 있으며 여러 가지 제조방법 또한 개발되었다.

Loviisa 원전에서는 증발농축액내의 Cs제거에 hexacyanoferrate를 기초로한 무기물질 사용연구를 지난 1985년 이래 수행하여 1991년 10월 실험 규모의 IVO-Cs처리시설을 건설, 운영하고 있다. 산업생산규모로 입상이온교환체의 제조방법이 개발되었으며, 생산시설이 건설되었다. 각 8ℓ 용량의 3기 이온교환탑을 사용해서 253m³의 농축액을 시험처리한 결과 Cs에 대한 제염계수 2000이 얻어졌으며, 감용비는 10,000 이상이었다.

체코공화국에서는 binding polymer로 PAN(polyacrylonitrile)을 사용한 복합 무기-유기이온교환체를 개발하였다. 활성성분으로는 ammonium molybdophosphate, potassium-nickel hexacyanoferrate, sodium titanate, manganese dioxide, barium sulfate 등이었다. 이온교환 속도는 binding polymer에 영향을 받지 않았으며, 사용후핵연료 저장냉각수의 ¹³⁷Cs제거에 nickel hexacyanoferrate를 기초로 한 복합이온교환체를 사용하였다. 7500 bed volume의 핵연료저장 냉각수를 처리하는데 pH 8.0-8.3에서 10³의 제염계수가 얻어졌다.

유럽공동체 연구프로그램의 일환으로 프랑스에서는 무기이온교환체의 pH적용범위와 농도범위를 조사하기 위해 20여 가지의 무기이온교환체의 성능을 비교하였다. Co와 Sr의 경우, 중성 및 염기성영역에서는 sodium titanate, sodium zirconate, titanium oxide 등이 효과적이었으며, 산성용액에서는 polyantimonic acid 만이 효과적이었다. 산성용액에서는 Cs 제거에 ammonium phosphotungstate가 효과적이었으며, Pu은 Np에 비해 polyantimonic acid에 의해 훨씬 쉽게 제거되었으나 pH 4-7에서는 MnO₂

와 TiO_2 가 가장 효과적으로 Pu, Np을 제거하였다. 모든 무기이온교환체의 제거효율은, 염의 농도가 증가하고 폐액의 산도가 증가할수록 감소하였다. 인도에서는 염기성중준의 폐액중의 ^{106}Ru 제거연구를 수행하였는데, pH 2로 조절된 폐액을 zinc-carbon계를 사용해서 회분식과 column 실험을 하였다. 이 결과 column실험에서는 40 bed volume처리 후 36.6의 누적DF가 얻어졌다.

최근 일본에서는 합성 무기이온교환체의 Pu^{4+} , Am^{3+} 및 NPO_2^+ 에 대한 선택도를 HNO_3 농도의 함수로서 조사하였다. Tin antimonate, titanium antimonate 양이온교환체의 Pu^{4+} , Am^{3+} 에 대한 선택도가 큰 사실이 밝혀졌으며, 선택도의 크기는 $\text{NPO}_2^+ < \text{Am}^{3+} < \text{Pu}^{4+}$ 의 순이었다. 흡착 초기단계에서의 이온교환속도는 상용 강산성 유기이온교환수지의 속도와 같은 수준이었다.

폐기물관리기술 개선에 무기흡착제의 잠재적 중요성 때문에 IAEA에서는 1987년에 공동연구프로그램을 시작하였다. 이 프로그램은 넓은 범위의 천연 및 합성 무기흡착제를 포함한다. 하나나 두세가지 핵종(Cs, Sr)에 대해 높은 친화도를 갖는 흡착제는 이미 확인되었지만, 아직도 효과적인 무기흡착제가 개발되지 않은 여러 종류의 핵종이 있다. 이러한 예가 Ru, Tc, Ra, Th 등으로 이에 대한 연구가 계속되어야 할 것이다.

(다) 전기흡착기술

① 전기흡착 기술개발 현황

폐액중에 존재하는 이온을 제거하는 탈이온화 공정에 대한 첫번째 연구는 1966년경 Oklahoma대학에서 수행되었다[2.2.3.9]. 이들의 관심사는 염수의 탈염화였다. Caudle 등은 수탈염에 분말활성탄으로 제조된 다공성 flow-through전극을 사용하였다.

Johnson 등은 가역 전기흡착 혹은 탈이온화 공정에 대한 연구를 수행하여 1970년에 보고한 바 있다[2.2.3.10~11]. 이들의 실험에는, 공정의 이론

적 basis의 확인, 매개변수 조사 및 여러 후보 전극 재질의 평가 등이 포함되었다. Johnson의 연구는 Newman이 다공성전극의 charging에 대한 포괄적인 이론적 모델을 개발하는 동기가 되었다. 불행히도 결국에는 열화가 안되는 성능을 입증하는데 실패한 것을 포함하여 여러가지 문제 때문에 탈이온화 공정연구는 Johnson에 의해 포기되었다. 그러나 기초 cost 연구 결과는 전극의 적당한 내구성만 확보된다면 이 기술을 기반으로 한 효율적이고 저렴한 탈염설비를 건설할 수 있다고 판단되었다.

수년 후 탈이온화 공정에 대한 연구가 Israel에서 수행되어 1983년에 보고되었다[2.2.3.12]. 이들은 몰로부터 NaCl의 제거에 Johnson 등에 의해 제안된 장치와 유사한 탈이온화 공정장치를 사용하였다. 하나는 양극으로, 다른 하나는 음극으로 작용하는, 두 개의 분리된 활성탄소체 column이 제작되었다. column의 상단과 하단사이에서 얻어진 농도비는 1/100이상이었다. 이들은 또한 공정성능을 예측할 수 있는 이론적 모델을 개발하였다.

전의 탈이온화 공정장치는 전극으로 flow-through형태의 활성탄소체탑을 사용하였다. 이들 층진층은 막에 의해 분리되었다. 폐액이 활성탄소체탑의 축방향으로 순환되었다. 이러한 cell에는 몇가지 중요한 실제적인 문제를 갖고 있다. 우선 이러한 층진탑을 통한 축방향흐름은 큰 압력강하를 초래할 수 있다.

flow-through 층진탑에 사용하기에 적당한 활성탄은 비교적 낮은 비표면적을 갖고 있다. 분말 탄소체는 고화되어질 수 없으므로 beds는 다공성막에 의해 물리적으로 분리되어야 한다. 이와 함께, 탄소체입자와 이들입자가 erosion에 의해 생성된 미세입자가 층진탑을 고갈시키게 된다. 이들 탄소체전극은 매우 두꺼워 큰 전위강하를 유발해서 공정효율을 저하시킨다. 탄소체입자들이 접촉한다 할지라도 효율적인 전기접촉은 안되므로 큰 전기적저항을 나타내게 된다.

여러가지 다공성 탄소전극을 기조로 한 다양한 고용량축전기 (supercapacitors)가 에너지저장에 사용하기 위해 개발되어왔다. 그러나 이

들 장비 어느것도 electroly flow가 가능하게 설계되었지 않았으며 대부분이 전극을 물리적으로 분리할 수 있는 막을 필요로 하였다. 다공성 활성탄소체 전극을 사용한 전기이중층 축전기가 일본의 Nippon Electric Company에 의해 개발되었다[2.2.3.13]. Butyl rubber, butadiene rubber, polyisoprene에 분산된 전기전도성 활성탄소체 분말층이 current collector의 한면에 코팅되었다. 활성탄소섬유를 기조로 한 전기이중층 축전기로서 고성능전극이 Matsushita Electric Industrial Co.에 의해 개발되었다[2.2.3.14]. NEC Corporation은 또한 전기이중층 축전기로서 활성탄-탄소 복합재료전극을 개발하였다[2.2.3.15].

에너지 저장용 축전기로 사용하기 위한 탄화 형태의 페놀수지로 만든 최초의 전극은 Mitsui Petroleum에 의해 개발되었다[2.2.3.16]. 이어서 전기이중층 축전기로 사용하기 위한 여러 가지의 미세 탄소발포체가 Sandia National Lab.에서 제조.평가되었다. 이들 물질은 polyacrylonitrile, polymethacrylonitrile, resorcinol-formaldehyde, divinylbenzene-methacrylonitrile, furfuryl alcohol 및 Rayon과 같은 cellulose polymers 등을 포함한 여러 가지 고분자물질의 활성화와 탄화에 의해 제조되었다.

이 미세탄소발포체의 다공성이, 겔화, 에멀전화, 상분리 및 aerogel-xerogel 생성 등과 같은 여러 가지 방법으로 부여되었다. 탄소발포체 형태인 carbon aerogel을 기조로한 에너지저장을 위한 전기이중층 축전기는 Lawrence Livermore National Lab. 에 의해 개발되었다[2.2.3.17]. 이 장치에 사용된 carbon aerogel 전극은 $100-700\text{m}^2/\text{cm}^3$ 범위의 매우 큰 비표면적과 $0.3-1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 범위의 비교적 낮은 밀도를 갖는다. 이러한 특성이 매우 큰 에너지 밀도를 갖는 장치의 제작을 가능케 한다.

재질의 전기적 연속성은 저장된 에너지를 신속히 방출할 수 있게 하여 비교적 높은 전력밀도를 ($\sim 7.5\text{kW}/\text{kg}$) 나타낸다. 분말활성탄소체와 고분자 바인더의 또다른 복합재료가 전극화학 셀의 전극으로 개발되었다. 이들 재료가, 비록 $600\text{m}^2/\text{g}$ 의 매우 큰 비표면적을 갖는 분말활성탄소체로 제조되

었지만, 표면의 대부분은 바인더로 덮혀있다. 따라서 이들은 carbon aerosol만큼은 큰 비표면적을 갖지 못한다.

Union Carbide에서는 산업적으로 어려운 분리공정인 염수로부터 ethyleneamines의 제거에 전기흡착공정을 적용하는 타당성을 평가하였다. 이 평가에는 ethylene-diamine (EDA)을 사용한 lab규모의 실험.측정, 상용규모공정의 시험설계 및 경제성 평가 등이 포함되었다. 흡착전극재의 가장 중요한 두가지 성질인 높은 표면적과 전기전도도를 만족할 수 있는 Nuchar WV-M 활성탄을 흡착제로 사용하여 전기흡착이 가능한 전극범위, 전위의존 흡착등온선, 탈착거동 및 differential capacitance 등을 측정하였다.

pH 10.5에서 탄소체의 잔류전위와 흡착용량은 각각 0 V 및 9.6 mg/g이었다. 전위를 0.5V만큼 증가시키기에 따라 흡착용량이 2배 이상(21.4 mg/g) 증가하였으며, 1.0V 만큼의 전위증가로 거의 3배에 해당하는 흡착용량(27.3 mg/g)이 얻어졌다. 500ppm EDA농도 폐액으로부터 0.0V와 -1.0V사이에서의 흡착용량 차는 17.7 mg/g이었다. EDA의 농도가 500ppm인 폐액은 -1.0V에서 탄소체상에 흡착을 통해 100ppm까지 감소되어 질 수 있었다. 또한 -1.0V에서 500ppm의 폐액으로부터 탄소체 상에 흡착된 EDA는 0.0V에서의 탈착에 의해 새로운 염수내에 약 2800ppm까지 농축되어 질 수 있었다.

주기적 전기흡착은 가역적 탈착이 일어날 때에만 가능하다. -0.5V에서 흡착시킨 후 전위를 다시 0.0V로 바꾸어서 EDA/AC계의 탈착을 조사한 결과, 전극전위를 양으로 걸어줌에 따라 용액중으로 EDA를 뚜렷하게 다시 탈착시킬 수 있었다. 즉, 0.0V로 전위를 환원시키기에 따라 0.0V에서의 평형흡착량값의 약 2/3이 탈착되었다. 이러한 불완전한 탈착거동의 원인으로 부적절한 유량이나, 소량의 EDA가 가장 active한 흡착제 sites에 비가역적으로 흡착되기 때문으로 지적되었다. 그러나 양으로 전위를 바꾸어 줌에 따라 탈착이 일어난다는 사실은 명백히 입증되었다.

전기흡착장치의 설계에 있어서 중요한 differential capacitance는 높은 표면적의 충전탑 전위를 변화시킬 수 있는 속도를 낮추는 RC시간상수로 작용한다. -0.01- -0.51V의 범위에서 differential capacitance의 값은 $8.2 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 로, 다공성 활성탄소체에 대해 문헌상에 보고된 capacitance값과 유사하였다. 이러한 일련의 실험으로부터 전기흡착에 의한 해수로부터 잔류 EDA 의 제거는 기술적으로 타당하며 다른 분리방법에 비해 경제적으로 우위에 있다고 결론지었다.

Israel의 Negev Nuclear Research Center에서는 수용성 전해액으로부터 저농도의 Hg이온의 제거에 전기화학반응기의 전극으로서 carbon felt의 이용가능성을 조사하여, 물질전달특성의 관점에서 다른 형태의 전극에 비해 우수한 carbon felt의 성능을 입증하였으며 이러한 효율성은 carbon felt의 높은 비표면적과 우수한 접촉성에 기인한다고 보고하였다[2.2.3.18].

North Carolina State Univ.에서는 AC에 의한 phenol의 전기흡착을 조사한 결과, AC에 전기가용시 cathodic polarization은 흡착용량을 감소시키는 반면 anodic polarization은 흡착량을 크게 증가시킴을 보고하였다. 농도변화에 따른 흡착등온선을 Freundlich 식으로 fitting하여 매개변수값을 구한 결과 Freundlich상수 K값이 전위에 보다 잘 상관됨을 알 수 있었다. 또한 cathodic polarization에 의해 spent carbon을 재생시킬 수 있음이 확인되었으며 재생된 carbon은 원래의 흡착용량을 유지하였으며, -600mV의 polarization 범위까지는 가역적임을 보고하였다[2.2.3.19].

Monsanto Co.에서는 탄소섬유전극상에서 방향족화합물, 아미노산, 펩타이드 등과 같은 유기흡착질의 전위의존 흡착을 조사하여 전기흡착의 지배인자와 분리/농축 및 흡착제 재생기술 이용가능성을 확인하였다. 이 결과 전기흡착은 탄소체전극의 관능기, 표면구조 흡착질의 용해도 및 관능기 등이 관계된 복잡한 공정으로 Freundlich 식으로 잘 표현되며, 전기흡착기술이 크기가 작은 관능기함유 유기분자나 아미노산이나 단백질과 같은 크기

가 다른 분자혼합물의 분리에 유용한 기술임을 입증하였다.

Israel의 Negev Nuclear Research Center에서는 carbon 및 graphite 섬유 전극에 의한 알루미늄입자의 전위의존 흡착을 조사하였는데, 탄소체의 종류, 산화처리 조건에 따라 흡착속도, 포화흡착량에 대한 전위 의존성 변화를 관찰하였다. graphite, carbon 및 산처리 탄소전극 사이에 흡착속도와 포화흡착용량에 대한 전위의 영향이 크게 차이가 났다. 이러한 차이는 입자의 전하와 각 전극의 등전점으로 설명하였다. 또한 open circuit potential에서 최대 흡착속도는 등전 pH미만에서 관찰되었으며, graphite에서의 흡착속도가 carbon전극에서의 그것보다 뚜렷히 컸는데 이러한 현상을 부유물의 안정도와 pH변화에 따른 전극상의 표면기 변화에 관계되는 것으로 보고하였다. 이들은 또한 중수로부터 부유입자의 제거에 탄소섬유 전극의 사용을 조사하여 높은 용액 투과성과 낮은 압력강화 및 큰 흡착 표면적을 제공하는 탄소섬유 전극의 성질을 이용하여 alumina입자 제거용 전기화학 filter 로 이용가능성을 입증하였다.

영국의 Liverpool polytechnic에서는 ACC에 의한 mercury(II) acetate의 흡착거동을 전위가용 유무조건에서 비교조사한 결과, pH 5.5에서 2×10^{-3} 의 흡착용량을 얻을 수 있었으며 예상한대로 -1V negative polarization에 의해 5배 이상의 흡착용량 증가를 얻을 수 있었다. 그러나 1V의 positive polarization에 의해서도 흡착이 증가하였는데 이는 미해리종의 흡착이나 acetate이온만이 흡착되어 ACC탄소전극체상의 active site가 증가한 때문으로 생각된다.

미국 Case Western Reserve Univ.에서는 분리공정과 탄소체 재생을 위한 목적으로 n-alcohols을 흡착질로 사용하여 활성탄소에 의한 전기흡착을 조사하였는데, 계면에서의 전기이중층 전기용량과 유기화학종의 크기가 커질수록 흡착용량이 증가하였다. graphite에 비해 활성탄소는 전기화학적으로 흡착에 이용할수 있는 표면적이 10배 이상되어 산업공정으로 적용하

기에 유용하다고 보고한 바 있다.

러시아의 과학아카데미 산하 Institute of Geothermal Problems에서는 탄소섬유(KM-2)에 의한 Sr^{2+} , Ca^{2+} 등의 알칼리 토금속의 전기흡착거동을 조사하여 전기흡착 거동을 확인하였다. 분극된 흡착제에 의한 이들 이온의 흡착속도 조사결과 평형흡착량은 용액농도와 분극전류값에 의존함을 알 수 있었다. 20mA/g와 40mA/g의 전류에서 평형도달시간은 각각 5-6시간, 2시간이었다. 양극에서는 용액이 산성화되기 때문에 시간경과에 따라 이온의 흡착이 감소되었다.

프랑스의 CNRS에서는 Li흡탈착에 대한 AC의 표면관능기의 영향을 전기장의 유·무조건에서 조사하여, 전류가용 시 Li 흡착은 크게 증가하며, 전류 가역성에 의해 Li은 용액중으로 방출되는 전기흡착공정의 가역성을 확인하였다.

탄소기공에 trap된 인산의 제거 시 Li의 흡착거동이 증가함을 보고하였으며 탄소체의 기공부피와 표면산도 등을 측정하여 탄소체의 화학적 및 전기화학적 처리에 의해 발생된 차이를 조사하였다. 실험에 사용한 탄소체에는 적지 않은 양의 인산이 함유되어 H_3O^+ 의 용액중 농도와 H_3O^+ 의 lithim양이온과의 경쟁에 영향을 미친다. 즉 H_3O^+ 양이온의 mobility가 매우 커서, 낮은 pH에서 존재하는 H_3O^+ 양이온이 lithim의 흡착을 방해하면서 탄소체를 피독시킬 수 있다. 또한 낮은 pH에서 탄소체의 표면은 양의 전하를 띠어서 탄소체표면과 lithim양이온 사이에 정전기적 척력을 초래한다. 이와 함께 인산은 C-O-O결합을 형성해서 표면기를 막을 수 있으므로 결과적으로 lithim의 흡착을 감소시킬 수 있다.

일본의 National Research Institute for Metals에서는 AC felt 에 의한 Cu^{2+} 의 전기흡착을 조사한 결과 0.75mV의 negative polarization에 의해 10^{-3}M 의 Cu용액을 10^{-5}M 까지 정화할 수 있으며, 전위가용 시 Cu의 흡착된 형태는 결정이 아니라 탄소체 내부표면에 원자형태임을 보고하였다

[2.2.3.20].

Lawrence Livermore National Lab.에서는 carbon aerogel 전극에 의한 무기염과 중금속의 전기흡착을 조사하여 해수 및 0.1M KNO₃로 부터 무기염(Na₂SO₄, Na₃PO₄, Na₂CO₃, NaNO₃) 및 중금속(Cr, Cu, Zn, Ni, Cd)을 제거할 수 있음을 입증하였다[2.2.3.21].

Mg(OH)₂, MgCO₃ 부유고체와 Sr, Cs 핵종이 Mg, Na등과 함께 함유된 Magnox pond 폐액의 정화에 전기흡착법(graphite 전극)을 사용하여 Mg, Sr, Cs, Na 등을 제거할 수 있었으며 이때 흡착순서는 Mg, Sr < Cs, Na 이었다. 이 경우 선택이온교환체를 복합적으로 적용할 경우 흡착제거 효율이 크게 향상될 수 있음도 보고되었다[2.2.3.22].

Na⁺, NO₃⁻, CO₃²⁻, OH⁻, I 및 핵분열 생성물이 함유된 gas scrubber 폐액의 처리에 전기흡착법을 사용하여 iodide를 선택적으로 흡착제거할 수 있었다.

저농도의 염과 Sr, Cs 핵종이 함유된 SUS, Zircaloy pond 폐액의 처리, Cs 함유 filter 역세폐액의 처리, Pu evaporator 폐액 및 핵연료 제조 시 발생된 HNO₃ 폐액 중 U, Pu의 제거에 이 전기흡착법을 사용한 경험을 갖고 있다.

Kirin 등은 산으로 산화된 탄소체 전극을 사용하여 용액으로부터 방사성 이온을 흡착제거할 수 있음을 보고하였다. 0.1M의 HNO₃으로 10분간 산화시킨 탄소체의 Cs흡착용량은 $9 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2$ 이 얻어졌다. 또한 0.1M의 HClO₄으로부터 Cs, Ce, Tc 등이 효과적으로 제거되며, 0.1M HNO₃나, 1M의 KHCO₃ 용액으로부터 각각 RuO₄, BrO₃ 등을 전기흡착에 의해 제거할 수 있음을 보고하였다[2.2.3.23].

많은 연구자들이 수탈염의 한 방법으로 전기이중층에서 정전기적으로 이온을흡착하는데 고표면적의 다공성탄소전극의 사용에 대해 조사하였다. 주기적 흡.탈착은 두 전극사이에 가용되는 전위의 제어에 영향을 받는다. 사용가능한 최대전압은 paradaic process의 발생으로 제한된다. 이온제거속

도는 확산계수, 이온활동도 및 전기전도도의 함수로서 저농도일수록 이온 제거속도는 감소된다. Newman 은 일반적인 흡착용량으로 $6.9 \times 10^{-5} \text{ Fm}^{-3}$ 으로 보고한 바 있으며(0.3 Fm^{-2}), dl 값은 1V의 전압에 대해 약 0.7 kg equiv/m^3 에 해당한다. 또한 더 높은 전하를 띄는 이온이 우선적으로 전기 이중층에 흡착되므로 이들 이온의 제거선택성을 예상할 수 있다. 한 예로 Na^+ 에 비해 3가의 lantanides가 더 잘 흡착될 것이다.

(3) 전착법

전기화학적 공정은 오염문제를 방지하고 복구하기 위한 여러 가지 가능성을 제공하고 있으며, 적용 대상의 다양성, 에너지 효율, 자동화 용이성, 환경에 대한 친화성 등 좋은 특성을 지니고 있다.

전착법은 전기도금 산업 및 환경산업에서 지속적으로 적용성이 증가하고 있는 공정이다. 이 공정의 기초는 전기화학적 환원공정을 이용하는 것이다. 폐수처리에 있어서 유해한 금속이온을 제거하는 공정이 환원 공정의 중요한 예이다. 일반적으로 화학 공정 산업으로 부터 발생하는 배출수의 금속이온 농도는 10^5 ppm 정도로 고농도일 수 있지만 최대 배출 허용 농도는 전형적으로 0.05~5 ppm 정도이다. 전기화학적 방법은 금속이온을 그것이 지니고 있는 원소 상태, 즉 버려지거나 회수할 수 있는 침적물로 환원시키는데 가장 보편적으로 사용되는 방법이다.

제염폐액중의 용출금속 이온의 농도가 높은 경우 직접 이온교환 수지로 처리하게 되면 수지의 소모량이 증대되며, 중화처리 하게되면 슬러지량이 많아서 여과처리에 장시간이 소요된다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 폐액 전처리로 전기투석법을 고려할 수 있으며, 동일한 견지에서 금속이온을 cathode로 환원시켜 전착 석출하는 방법이 고려될 수 있다. Cathode에 전착된 금속은 회수하여 처분하거나 전기도금욕의 금속 anode로 재사용할 수 있다. 이 공정의 장점은 금속의 회수를 위해서 hydroxide와 같

은 다른 화학제를 첨가할 필요가 없다는데 있다.

그러나 단점으로는 금속의 회수와 관련한 조업 비용이 비싸고 용출된 금속을 모두 회수하기 위해서는 희박해진 용액의 재농축 단계가 요구된다는데 있다.

또한 전착공정은 악티늄족 원소들의 전착 회수[2.2.3.24~26]에도 응용된다. Ko는 악티늄족 원소의 전착 연구를 통해 전기적 양성도가 매우 높은 악티늄족 원소들이 수용액으로 부터 하나의 전극에 난용성 화합물로써 석출됨을 보였다. 본 저자는 음극에서 염기의 생성에 의해 금속 수산화물의 침전을 조사하였으며, 이 방법에 의해 thorium, uranium, neptunium, plutonium, americium 및 curium이 성공적으로 석출됨을 보고하였다. 금속이온의 전착효율은 초기 금속 이온종의 종류 및 농도, 전류 밀도, 용액의 산도 및 전극의 특성에 영향을 받는다. 이들 인자에 대한 전착 효율에 대한 이들 인자들이 미치는 영향은 다음에 고찰하였다.

(가) 금속 이온종의 종류

전착법은 Au, Ag, Cd, Cu, Zn 및 Ni 등을 포함하는 공정 폐액 혹은 세정 폐액으로 부터 중금속을 회수하는데 사용되어지고 있다[2.2.3.27~28]. 특히 기존의 Ni의 전기화학적 회수는 니켈의 낮은 표준 환원 전위, 낮은 물질전달 속도 및 회수에 많은 전력이 소모되는 등의 이유때문에 별로 효과적이지 못하다. 이러한 문제를 완화시키기 위해서 전착장치의 설계를 개선하는데 역전의 노력을 기울여 오고 있다. 특히, 큰 전극 면적을 갖는 망상의 전극 설계라든지 유동층 전해장치 및 회전 원통전극을 설비한 반응기가 고찰되고 있다[2.2.3.29].

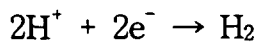
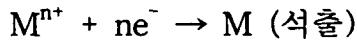
(나) 금속이온종의 농도

기존의 전해 회수는 금속이온의 농도가 높을때 만이 타당성이 있다. 이러한 이유때문에 이온교환과 같은 전단계 농축 공정이 때로 전착

공정과 조합되어 사용된다. 회박한 용액은 cathode 주위 용액내의 금속이온의 결핍을 가져오고 그에 따라 음극 분극으로 알려진 현상을 나타낸다. 음극분극의 경우에 있어서는 용액으로 부터 금속이온의 제거에 의해 음극 주위에 분극층이 형성되며 이것은 금속이온이 전극으로 확산하는것을 방해한다. 용액내에 금속이온의 농도가 감소할수록 금속 회수 효율은 감소하게 된다. 이러한 난점을 극복하기 위한 새로운 기술이 개발되고 있다. 순환 용액 및 높은 표면적을 갖는 전극을 사용하는 시스템은 음극 분극 현상을 최소화 하며, 회박 용액 (<100 mg/L)으로 부터 금속의 회수에 더욱 유용하다. 이들 시스템은 고농도 금속이온을 포함한 용액으로 부터의 전착에는 덜 효과적이다.

(다) 전해용액의 pH

금속이온의 cathode로의 전착은 용액중 수소이온의 환원과 경쟁 반응을 일으킨다. 즉,



따라서 수소이온 농도가 어느정도 이상 (pH가 낮은 경우)이 되면 수소의 발생이 우세하게 되어 금속이온의 석출이 일어나지 않을 가능성이 있다. 대체적으로 pH가 높을수록 금속이온의 제거율 및 전류효율은 증대되며, 전착시의 전류효율은 전착 시간이 경과함에 따라 저하된다. 따라서 전착은 고 pH에서 단시간에 수행하는 것이 바람직 하다. 그러나 용액의 pH가 4 이상이 되면 금속 철 이온의 경우는 수산화물을 형성하게 되어 용액중에 석출하므로 전착은 pH가 3 정도로 행하는 것이 좋다고 볼 수 있다[2.2.3.30].

(라) 전극의 geometry

대표적인 금속의 회수 반응조에서 금속 전착을 위한 음극으로 스테인레스 강판이나 매쉬가 사용된다. 금속이 음극으로 회수됨에 따라

용액의 금속 농도는 감소되고 공정의 효율은 점점 감소된다. 그러므로 전기화학적 환원공정 동안에 금속이온의 농도가 낮아짐에 따라서 전극으로의 물질전달을 증진시키는 것이 중요한 문제중의 하나이다. 만일 금속이온 농도가 100 ppm 이상으로 높게 되면 2차원 전극 (즉, enhanced flow plate cells 또는 회전 원통형 cells)의 사용으로도 충분한 물질 전달 효과가 얻어질 수 있겠지만 금속이온 농도가 1 ppm 이하로 떨어지게 되면 3차원 전극이 더욱 효과적으로 적용될 수 있다.

(마) 전류밀도

전기화학적 반응기의 최대 생산성은 다음과 같이 표현되는 한계 전류밀도와 관계가 있으며, 폐액의 공급속도 (즉, catholyte 공급속도)는 한계 전류밀도에 영향을 미친다.

$$I_{lim} = z F k_L C_B$$

상기 식은 충분한 량의 지지 전해질이 가해져 반응성분의 전기적 확산이 무시될수 있는 전해용액에 대해서 만이 적용될 수 있다. 물질전달 계수 k_L 은 전극의 geometry, 전해용액의 특성 및 flow 조건에 의존한다 [2.2.3.31].

이상에서 기술한 전착법에 의한 금속의 회수 및 제거는 전기도금 산업 및 폐액처리와 같은 환경산업에서 적용성이 지속적으로 증가되고 있다. 그러나 전착법에 의한 금속의 회수는 금속이온의 농도가 높을때 만이 타당성이 있다. 희박한 용액은 cathode 주위 용액내의 금속이온의 결핍을 가져오고 그에 따라 음극 분극으로 알려진 현상을 나타내어 금속이온이 전극으로 확산하는것을 방해한다. 용액내에 금속이온의 농도가 감소할수록 금속 회수 효율은 감소하게 된다. 이러한 난점을 극복하기 위한 새로운 기술로써, 순환 용액 및 높은 표면적을 갖는 전극을 사용하는 시스템이 개발되고 있으며, 이러한 시스템은 음극 분극 현상을 최소화 하므로 희박 용액 (<100 mg/L)으로 부터 금속의 회수에 유용하게 적용될 수 있다.

또한 이온교환이나 막분리와 같은 전단계 농축 공정이 때로 전착공정과 조합되어 사용될 수 있지만, 이 시스템은 고농도 금속이온을 포함한 용액으로 부터의 전착에는 효과적이지 못하다.

(5) 막분리법

일반 산업에서 금속을 회수하는데 가장 일반적으로 사용하는 방법 중의 하나가 막분리 기술이다[2.2.3.32~36]. 이들 공정들은 일반적으로 물과 같은 액상 용매로 부터 오염물질을 분리하는데 사용된다. 특히 전기도금산업에서 막분리 기술은 감용, 액상의 정화 및 금속 오염물의 회수를 포함한 여러 방면에 적용되었다. 여기서는 역삼투 (reverse osmosis), 한외여과 (ultrafiltration) 및 전기투석 (electrodialysis)과 같은 막분리 시스템의 기술 현황을 고찰하였다.

두가지 가장 통상적인 막분리 공정은 역삼투 및 한외여과 이다. 두가지 방법은 용액으로 부터 어떤 화학종을 제거하는 데에 크기의 차이에 기초한 여과에 의존하고 있다. 역삼투와 한외여과 사이의 기본적 차이는 여과 분리막에 의해서 포집될 수 있는 가장 작은 분자의 크기이다. 역삼투는 1-10Å 범위의 입자 또는 분자에 대하여 선택되는 반면에 한외여과는 10-200Å 범위의 입자 또는 분자에 적절하다. 제안된 분자량의 구별은 역삼투에 대해서 300 amu 이고 한외여과에 대해서는 300-300,000 amu 이다.

(가) 역삼투법

역삼투법은 수용액으로 부터 금속이온을 농축하는데 사용되는 확립된 상용 기술이다. 이 방법은 다양한 폐수로 부터 세정수의 제염에 사용되고 있다. 역삼투는 공급 흐름을 농축흐름과 투과흐름으로 분리하기 위해 격막을 통한 압력차를 이용한다. 격막은 용매에 대하여는 투과성이고 대부분의 용해된 유기 화학종에 대하여는 비투과성이다. Polyamide 계 및 cellulose-acetate 계 격막이 상업용으로 광범위하게 사용되고 있다.

전자에 대한 조업 pH 범위는 4에서 11 이고, 후자에 대해서는 2.5 에서 7 이다.

상업용으로 유용한 격막 모듈에는 원통형, spiral-wound 및 중공사형의 세가지 주된 형태가 있다. 각각의 모듈은 폐기물 흐름, 공장의 배치 및 요구되는 처리의 특성에 따라 어떤 장점 및 단점이 있다. 예를 들어, spiral-wound 및 중공사 형은 투과액 생산에 대한 비용이 같으나 spiral-wound 형은 눈막힘에는 중공사형에 비해 덜 민감하고, 반면 중공사형은 설치장소를 적게 차지한다. Table 2.2.3.5에 격막을 투과하는 화학 종의 크기 및 분자량에 대한 일반적인 지표표를 수록하였다.

Table 2.2.3.5. Sizes and Molecular Weights of Various Species Separated by Different Treatment Methods

Separation Process		Species Present	Approx. Size	Molecular Weight
Coarse Solids Separation	Retained	Long Fibers Suspended Solids (grit, dust, sand)	0.5-5 cm 10-100 μ m	-- --
	Transmitted	Colloidal Particles (emulsified oil & grease droplets, clays)	0.01-50 μ m	--
Ultra-filtration	Retained	Macromolecules (soluble, protein, carbohydrate)	3-10 nm	20,000-1,000,000
	Transmitted	Peptides, Oligosaccharides Dye stuffs, Detergents Sugars Water Soluble Organics	2-3 nm 1-2 nm 1 nm 0.2-0.5 nm	1,000-20,000 200-1,000 200-400 30-100
Reverse Osmosis	Retained	Inorganic Ions (K, SO ₄ , CO ₃)	0.2-0.4 nm	10-100
	Transmitted	Water	0.2 nm	18

역삼투 공정은 담수장치 및 폐수처리를 위하여 금속폐기물을 재농축하는 많은 산업 폐수 처리 장치의 최종 정화 단계에서 가장 일반적으로 사용될 수 있으며 water stream 및 금속 함유 stream이 제조 공정으로 재

사용될 수 있기 때문에 전기도금 공정에 특별히 매력적으로써 Ni의 회수에 가장 광범위하게 사용된다[2.2.3.37~38].

그러나 역삼투 공정은 여느 격막 공정과 마찬가지로 격막 자체가 오염에 매우 민감하다. 따라서 용액으로부터 일부 용해된 고체를 제거하기 위해 주의가 필요하다. 이 공정은 또한 매우 에너지 집약적이고 따라서 조업하는데 비교적 비용이 비싸다. 결국 역삼투는 정화된 세정수의 방출 전 최종적인 정화 단계로써 세정수 내의 금속 폐기물 농축 및 closed-loop 금속 회수 시스템의 제염에 적용될 수 있을 것으로 본다.

(나) 한외여과법

역삼투와 같이 반투막을 사용하여 압력에 의해 고체-액체를 분리하는 다른 한가지 기술이 한외여과이다[2.2.3.39~41]. 대표적으로 40에서 100 psi 사이의 가수분해 압력은 액체가 반투막을 통과하도록 힘을 가하게 된다. 용해된 금속 및 매우 작은 입자 물질 ($<0.1\mu\text{m}$)은 격막을 통과하지만 현탁성 입자는 배제되어 농축된다. 가장 일반적으로 사용되는 격막 재질은 polysulfone과 cellulose acetate 이다. 어떤 분자량 보다 무거운 입자는 격막의 기공 크기를 변화시킴에 의해 제거된다. 기공 크기가 커질수록 격막을 통과할 수 있는 분자의 분자량이 커진다.

한외여과는 전처리된 산업 폐수로 부터 기름, 현탁성 입자, 중금속 및 유해한 유기물을 제거하는데 유효하다. 이 기술은 폐수에서 침전된 중금속을 분리하는데 그 적용성이 증진되고 있다. 한외여과는 hydroxide 및 dithiocarbamate 침전에 사용되어져 왔다. 금속은 90% 이상의 효율로 제거될 수 있다. 한외여과는 또한 해수의 담수화 및 전기도금 산업에서 기름-물 혼합물의 분리에 적용된다. 역삼투 및 한외여과의 상대적 크기 선택성 때문에 한외여과는 때때로 역삼투의 전처리 단계로써 고려되기도 한다.

최근의 연구는 금속이온 추출 기술과 조합한 한외여과에 관심을 두고

있다[2.2.3.42~47]. 착화기 또는 계면 활성제를 갖는 수용성 중성 혹은 합성 고분자는 용해된 금속을 결합하여 금속이 격막을 통과하는것을 방해한다. 비슷한 적용으로 음이온 계면활성제가 용액으로 부터 금속을 제거하는데 사용된다. 금속 함유 용액에 계면활성제를 넣자마자 micelle가 형성되고 그것은 금속이온을 결합한다. Micelle 표면에 결합된 금속은 한외여과 격막에 의해 배제되고 그렇게 해서 농축된다. 이들 방법들은 희박한 폐수의 처리에 특히 유효하다.

(다) 전기투석법

전기투석은 한쪽 stream은 비이온화 시키고 다른 한쪽은 전해질을 농축하기 때문에 매력적이다. 이 기술은 용해된 금속과 같은 가치있는 물자의 회수 또는 용액의 제염에 적용될 수 있다.

전기투석은 직류 전류장 하에서 이온 교환막을 사용하여 회분식, 반회분식 또는 연속식으로 용액으로 부터 금속이온과 같은 이온종들을 분리하는 공정이다[2.2.3.48]. 이들 시스템에 있어서는 양이온 및 음이온 교환막들이 교대로 음극과 양극사이에 놓이게 되며, 이때 사용하는 격막은 어느 범위의 조건하에서 열적, 화학적으로 안정한 표준 음이온 (quaternary amine) 및 양이온 (sulfonate) 교환체이다. 전극에 전위가 가해지면 양이온은 양이온 교환막을 통해 양극으로 이동하지만 음이온 교환막에 의해서 반향된다. 유사하게 음이온은 양이온 교환막을 통과할 수 없다. 그 결과로 한쪽 stream (회석 측)은 전해질이 점점 소모되고 다른 한쪽 stream은 전해질이 농축된다.

일련의 다단 전기투석조를 반복해서 통과한 후 깨끗한 물을 재사용할 수 있게 되며, 농축된 염을 포함하는 용액의 경우는 가치가 있으면 재사용되고 그렇지 않으면 처분된다.

실제적인 조작에 있어서 금속 함유 수용액은 우선적으로 유기물 및 용해

된 고체를 제거하기 위해 전처리한 후 전기투석조를 통해 가동을 한다. 전기투석의 최대 조업 온도는 40-50 °C 이다. 현재 이 제한치까지 연구가 수행되고 있다. 이 기술의 몇가지 조업 제한 요소는 다음과 같다.

- 격막의 눈막힘이나 오염을 방지하기 위해서 용액의 여과가 요구됨
- 산성으로의 공급이 최적이지만 pH 14 까지도 처리할 수 있음
- 격막의 수명은 5년정도 임
- 최적 처리는 200 에서 5,000 ppm 사이의 농도범위 임.

막분리 기술중에서 전기투석은 가장 일반적인 공정이다. 이 기술은 기본적으로 세척수와 같은 저농도 금속 이온 함유액을 직접 도금욕으로 재순환 할 수 있는 농도로 농축시키는데 응용된다. 이러한 농도는 단순한 역삼투에 의해서는 얻기 어렵다. 폐액 정화의 정도는 이온종의 농도, 유속 및 전류밀도에 의존한다. 니켈, 구리, 크롬산 및 아연에 대한 산업적인 응용이 행해지고 있다. 전기투석에 의해 전기도금 세척수로 부터 니켈 염은 약 90% 까지 농축될 수 있다. 전기투석은 이 외에도 카드뮴 염을 포함한 물의 정화에 사용되어왔다. 선택성 이온교환막을 사용한 전기투석은 용액에서 산 및 염기의 농도를 감소시킬 수 있다. 높은 효율 및 작은 격막 면적 때문에 전기투석은 표준형 확산투석 기술보다 낮은 장치비가 소요된다.

또한 전기투석에 의한 증발응축 폐액으로 부터 미량 핵종 및 화학오염물질 제거에 응용될 수 있다. Del Debbio[2.2.3.49]는 Process Equipment Waste (PEW) 증발 응축액으로 부터 방사성 및 화학 오염물을 제거하기 위하여 막분리 공정인 전기투석을 사용한 공정의 타당성 조사를 1/100 규모의 파일럿 장치에서 평가하였다. 아홉가지 방사성핵종 및 여섯가지 화학 오염물질에 대한 제염효율 (DE)를 결정하였다. 불규칙적인 거동을 보이는 Pu를 제외하고 평균 핵종 제염효율은 96% 이었다. 질산의 제거효율은 평균 98% 이었으며, 반면 수은은 63% 이었다. 많은 양의 방사능이 격막의 수착 (sorption)으로 제거되었으며, 11번의 시험동안에 초기 투여

방사능의 72%가 격막에 수착됨을 보고하였다. 모사된 PEW 응축액을 사용한 모의시험 결과 Sr, Cs, Ru 및 Cr에 대해서는 98% 이상의 제거효율을 보였다. 수은의 경우는 3차례의 시험에서 각각 25%, 87% 및 94%가 제거되었다. 또한 음이온 및 양이온 투과막으로 이루어진 농축 cell을 사용하여 brine 내의 오염물을 catholyte 및 anolyte 에서 분리하고 농축할수 있음을 실증하였다. 실험실적 자료를 기초로 1/100 규모의 파일럿 시설을 건설하였으며, 이 장치는 두 개의 격막 stack과 한 개의 농축 cell로 구성 되어 있다. 설계 공급속도는 18 liters/hour 이다. 0.05~0.3 N 질산내에 10 mg Sr/L로 이루어진 공급액을 사용하여 ICPP에서 수행한 cold 시험결과는 99% 이상의 Sr과 질산이 제거됨을 보여준다. 그러나 0.2 N 및 0.3 N 질산에 대해서는 공급속도가 각각 12 L/hr 및 9 L/hr로 감소되어야만 하였다. 11회의 hot 시험을 통하여 270시간에 3,860 리터의 PEW 응축액이 처리되었다. 평균 제염효율은 다음과 같다: Sr-90, >95%; Cs-137, 96%; Ru-106, 90%; Zr-95, 97%; Nb-95, 99%; Sb-125, 96%; Ce-144, 100%; Hg, 63%; Cd, 98%; O⁻, 44%; Cl, 92%; F⁻, 69%; HNO₃, 98%. Pu의 제거는 매우 불확실 하였으며, 100%에 대해서 매우 큰 음의 수치를 보였다. 이 음의 수치는 이전의 시험에서 초기에 수착된 Pu의 탈착의 결과로 발생할 수 있다. 11회의 시험동안 격막에 수착된 핵종의 평균 축적률은 72% 이었다. Catholyte 및 anolyte 폐기물의 평균 발생량은 초기 공급액 부피에 대하여 각각 1.7% 및 11% 이었다.

이 외에도 전기투석은 폐 전해정련 염 (예로써 플루토늄)의 회수 및 발생 폐기물의 최소화에도 기여할 수 있다. Wedman과 Smith는 수용성 염화염 용액으로 부터 플루토늄 및 기타 중금속을 분리하는 방법으로써 2단 전기투석을 수행하였다. 공정의 첫 번째 단계에서는 3부분으로 나누어진 전기투석조 내에서 난용성 금속 수화물의 형성을 통하여 용액으로 부터 중금속을 분리하였고, 공정의 두 번째 단계에서는 3.8 M의 염산 및 6 M의 나트륨 및 칼륨을 생성하는 염 분할 (salt-splitting) 전기투석을 사용하였다.

이를 통해 회분식 공정의 물질수지 및 제안된 흐름도를 제시하였다. 선택성 이온교환막을 사용한 전기투석은 용액에서 산 및 염기의 농도를 감소시킬 수 있다. 높은 효율 및 작은 격막 면적 때문에 전기투석은 표준형 확산투석 기술보다 낮은 장치비가 소요된다.

일본의 Asahi Glass Co.는 금속 함유 산성 용액을 대상으로 전기투석 시스템을 개발하였다. 황산 및 저농도 $ZnSO_4$ 의 혼합물을 사용한 연구에서, 이들 격막은 수소이온의 이동에 대해 높은 선택성을 보였다. 격막에 대한 permselectivity coefficient (Zn^{2+} 이온의 이동에 대한 수소이온의 이동비)는 일정 범위의 전류 밀도에서 1000 에서 1600 사이였다. 이 기술은 산업적으로 많은 관심을 받고 있다.

"Parasitic" 전기투석 장치 또한 조사되고 있다. 이 시스템은 도금 장치와 전기투석 회수장치 모두를 가동하는데 필요한 전력사용의 중복성을 피하도록 설계된 공정을 채택하고 있다. Parasitic 회수공정은 전극이 없는 단순한 격막 회수 장치가 조업되는 전기도금욕 내에 놓여지는 개념이다. 이러한 욕탕 내에 들어있는 시스템은 전기도금욕의 전극, 전원 및 전류를 공동으로 사용한다. 이 공정의 장점은 두가지이다. 첫째 이러한 전극을 갖는 전기투석 장치는 실제적으로 유지보수가 필요없다. 둘째로 부가적인 전력공급 및 조업 장치가 필요하지 않으므로 전기투석에 의한 회수 조업에 소요되는 총 비용을 감소시킨다.

이상에서 기술한 바와 같이 막을 이용한 분리방법은 일반 산업에서 금속을 회수하는데 가장 일반적으로 사용하는 방법중의 하나이다. 이들 공정들은 일반적으로 물과 같은 액상 용매로 부터 오염물질을 분리하는데 사용된다. 특히 전기 도금산업에서 막분리 기술은 감용, 액상의 정화 및 금속 오염물의 회수를 포함한 여러 방면에 적용되어 왔다.

역삼투법은 수용액으로 부터 금속이온을 농축하는데 사용되는 확립된 상용 기술이다. 이 방법은 다양한 폐수로 부터 세정수의 제염에 사용되고 있다. 역삼투는 공급 흐름을 농축흐름과 투과흐름으로 분리하기 위해 격

막을 통한 압력차를 이용하며, 담수장치 및 폐수처리를 위하여 금속폐기물을 재농축하는 많은 산업 폐수 처리 장치의 최종 정화 단계에서 가장 일반적으로 사용될 수 있고, 정화된 물 및 회수된 금속이 공정으로 재순환되어 재사용될 수 있다. 그러나 여느 격막 공정과 마찬가지로 격막은 오염에 매우 민감하다. 따라서 용액으로부터 일부 용해된 고체를 제거하기 위해 주의가 필요하다. 이 공정은 또한 매우 에너지 집약적이고 따라서 조업하는데 비교적 비용이 비싸다. 역삼투는 정화된 세정수의 방출전 최종적인 정화 단계로써 세정수 내의 금속 폐기물 농축에 적용될 수 있을 것으로 본다.

전기투석은 직류 전류장 하에서 이온 교환막을 사용하여 회분식, 반회분식 또는 연속식으로 용액으로부터 금속이온과 같은 이온종들을 분리하는 가장 일반적인 막분리 공정의 하나이다. 전극에 전위가 가해지면 양이온은 양이온 교환막을 통해 양극으로 이동하지만 음이온 교환막에 의해서 반향된다. 유사하게 음이온은 양이온 교환막을 통과할 수 없다. 그 결과로 한쪽 흐름 (회석 측)에서는 전해질이 점점 소모되고 다른 한쪽 흐름에서는 전해질이 농축된다. 일련의 다단 전기투석조를 반복해서 통과한 후 깨끗한 물을 재사용할 수 있게 되며, 농축된 염을 포함하는 용액의 경우는 가치가 있으면 재사용되고 그렇지 않으면 처분된다. 선택성 이온교환막을 사용한 전기투석은 폐 용액에서 산 및 염기의 농도를 감소시킬 수 있다. 작은 격막 면적으로 높은 효율을 얻을 수 있기 때문에 전기투석은 표준형 확산투석 보다 장치비가 낮은 장점이 있다. 이 방법은 일반 산업 뿐만 아니라 원자력 산업에서 폐액의 처리에 광범위하게 응용되고 있으며, 고농도 인산전해액을 사용하는 전해제염 폐액의 처리 (일반적으로 막분리 공정으로는 재생하기 어려움)를 제외한 제염폐액의 재생 및 재활용을 위한 공정으로 적용이 가능하다.

(6) 증발농축법

방사성폐액의 처리에 있어서 제염효과가 우수하고 농축도가 높은 점에서 증발처리법은 충분히 입증된 처리기술이다. nitrate가 함유된 계에서 400 g/l의 염농도 범위에서도 증발조작이 가능하다. 헝가리의 Paks원전에서는 200 g/l까지의 붕산폐액을 증발법으로 처리하여 제염계수 10^5 , 감용비 40~50이 얻어졌다. 증발조작중 고체생성은 문제발생 가능성 때문에 가능한한 사전에 배제되지만, 증발/건조기 및 wiped film 증발기 등은 50 wt% 염농도까지 조작이 가능하도록 설계된다. 장치 투자비가 높음에도 불구하고 10^3 이상의 높은 제염계수가 필요하거나 엄격한 배출기준에 만족하도록 매우 낮은 배출방사능 농도가 요구될 경우 증발처리법이 사용된다. 삼중수소와 I 및 Ru과 같은 휘발성 핵종이 존재할 경우 특히 고농도 질산용액에서의 총괄제염계수는 낮아진다. 폐원액에 염기를 첨가함으로써 I, Ru의 휘발도를 감소시킬 수 있으나 삼중수소는 이에 영향을 받지 않는다. 낮은 압력하에서 저온증발조작을 통해 Ru의 휘발도를 낮추는 것이 가능하다. 증발조작을 통해 발생된 농축액은 극히 낮은 방사능 농도를 띠는 염이 존재하지 않은 용액으로 다른 증발조작시 폐원액에 혼합되거나, 이온교환, 역삼투처리 후 배출 혹은 소내 재사용될 것이다. 핵종을 함유한 농축물은 시멘트, bitumen 혹은 플라스틱과 같은 적합한 매트릭스에 직접 혼합되거나, 건조시켜 pellet형태로 압축시켜 salt cake로 고정화된다. 증발처리법은 오랜 기간 화학공업에 적용되어 온 매우 단순한 조작법이지만 방사성 폐액의 처리에 적용하는 데에는 부식, scaling 및 발포같은 여러 문제를 야기할 수 있다. 부식은 열전달 표면의 운전온도가 높기 때문에 증발기에 중요한 문제가 될 수 있다. 액체-증기상 계면에서의 스테인레스강 부식이 nitrate염을 함유한 질산용액에서 문제가 되어 왔다. 고농도 질산용액에서조차 스테인레스강의 부식은 감압하에서 저온 비등조작에 의해 억제되어 진다. 증발기내부 특히 열전달표면에 고형침전물 생성에 의해 발생되는 scaling은 열전달효율을 감소시키고 운전비용을 상승시킬 뿐 아니라, 부식현상을 증진시킬 수 있다. 강제순환증발기는 자연순환증발기에 비해

scale형성으로 인한 영향을 덜 받는다. 증발공정조작에서 발생한 농축염폐기물로부터 방사성을 제거하기 위한 여러가지 화학침전공정의 적용에 대한 고려 또한 필요하다.

증발공정에 대한 연구목적은 크게 두가지이다. 하나는 공정비용을 적게 하여 다른 처리공정에 더욱 경쟁적이 될 수 있도록 하는 것이다. 증발기 운전에 있어서 가장 큰 경비절감은 에너지소모를 최소화하는 것이다. 다른 두 번째 연구목표는 고체함유 시 증발도를 증진시키는 것이다. 고체존재시 조작가능한 증발/건조기 및 박막증발기가 현재 개발 및 설계되고 있으며 건조된 salt cake이 얻어질때까지 건조기에서의 농축에 대한 연구가 계속되고 있다.

AECL에서는 폐액처리에 박막증발기의 사용가능성을 조사하였다. 건조조작의 목적은, 감용과 폐기물의 최종처분 및 안정화를 용이하게 하고 처리가 수월한 건조된 고체폐기물을 발생이다. 이 건조공정에 있어, 높은 농도의 질산염이나 질산을 함유한 증발 농축액에 대해 탈질조작에 사용된다. 이 탈질조작을 통해 처리, 처분해야 할 폐액량이 감소되고 처분 전 후속조작처리가 용이하게 된다. 또한 고농도의 질산염이나 질산을 함유한 증발농축액에 물을 첨가한 후 증류에 의해 첨가된 물이 제거되면 질산농도를 크게 줄일 수 있다. 미국 TMI발전소에서는 1979년 사고로 인해 발생한 방사성 폐액처리를 위해 공정을 개발해 왔다. 원자로건물 공기냉각기를 통해 일차냉각수의 누출 뿐 아니라 사고동안 원자로냉각재의 직접 방출로 인해 오염수가 발생하였다. 또다른 오염수는 사고후 핵원료 탈착 및 제염작업을 통해 발생하였다. 이 경우 총 폐액량은 약 10,000 m³이었다. 응축물을 재증류하고 모든 삼중수소를 함유한 증기상으로 배출하기 위해 폐쇄주기형 증발기를 사용하여 오염수를 처리하였다. 잔류한 입자오염물은 증발기 하단에 농축되고 그 후 고체형태로 건조되었다. 190t의 질산/sodium borate 고체가 발생하였다. 감용비는 액체의 전체증발 및 증기화때문에 56이 얻어졌다.

미국의 Palo Verde원전에서는 감용기술을 시험하였는데, 30kPa에서 운전되는 연속 혼합/진공건조기를 사용하여 증발농축물을 건조고체로 전환시킬 수 있었으며, 감용비는 5가 얻어졌다.

IDAHO 화학처리플랜트(ICPP)에서는 30년이상 유동층을 운전해 왔으며 1982년부터 새로운 시설을 통해 연간 3000t의 재처리플랜트에서 발생된 폐액을 처리하고 있다.

일본 Tokai에서는 재처리조작을 통해 발생된 폐액을 처리할 수 있는 실험소각로가 운영되고 있다. 로의 직경이 10cm인 pilot 시설은 시간당 1ℓ의 폐액을 소각할 수 있다. 이들 모든 공정에 있어 sodium nitrate 입자생성을 방지하기 위해 iron이나 aluminum nitrate와 같은 화학제가 첨가된다. 일본에서는 salt cake을 발생시켜 처분에 필요한 고정화 전에 pellet형태로 압축할 수 있도록 폐액을 건조하는 박막증발기에 대한 연구가 진행 중이다.

프랑스에서는 최근 열에 의한 ceramic처리 후에 직접처분이 가능한 NaAlSiO_4 와 같은 생성물을 발생시키고, 폐액을 탈질하여 감용효과를 얻을 수 있는 1ℓ/h의 처리용량을 가진 소규모 pilot 유동층을 운전하고 있다. 기후조건이 양호한 지역의 경우 중저준위폐액을 농축하는데 태양에너지를 사용하는 개념을 도입할 수 있다. 기존 증발조작과 조합한 이러한 방법은 기존 태양에너지 증발법에 비해 훨씬 저렴한 비용과 공간으로 총괄 감용비가 300~400, DF 10^3 정도를 얻을수있을것으로 기대된다.

다. 결론 및 향후 과제

방사성 금속폐기물을 재활용하기 위해 적용되는 제염기술은 2차 폐기물을 발생시키며 폐액이 고농도화학제와 금속이온을 포함하고 있기 때문에 여러 가지 기술의 복합적 적용이 필요할 것으로 보인다.

화학처리법 특히 대부분 이온교환 및 흡착반응기구가 함께 이루어 지는 화학적침전법은 다량의 폐 sludge를 발생시키는 단점이 있음에도 불구하고

고 폐액의 전처리 등에 필요한 기술로 평가된다. 따라서 이 분야에서 추가로 연구개발해야 할 분야로는 sludges의 분리조작에 의한 감용비와 제염계수를 증가시킬 수 있는 기계적 혹은 전처리 및 후처리 기술을 들 수 있다. 이를 위해서는 기계적 분리장치의 개선이나 개발, 폐액특성에 따른 화학적 침전제의 선택 및 개발 그리고 한외 여과법이나 전기적 미세여과법 등과 같은 다른 처리방법과의 상호 보완적인 방법의 선택이나 개발 등이 필요할 것으로 보인다.

고농도의 금속이온 폐액의 분리에 효과적인 액액 추출법에 있어서는 특정 금속이온에 선택적으로 용해가 잘되는 추출제의 선정 및 추가 개발이 있어야 다양한 금속이온의 회수에 효과적으로 적용될 것으로 보이며 이와 아울러 상업적 적용의 효율성을 높이기 위해서는 다중의 증공사막과 같이 기존의 추출 장치 성능을 향상시키는 것도 향후 중요한 과제중의 하나로 보인다.

폐액중의 금속이온을 흡착 및 이온교환 방법으로 처리하는데 있어서는 폐액의 농도 및 산도 등에 따라 크게 달라지고 처리하는 목적에 따라서도 달라질 수 있다. 아주 높지 않은 금속이온 농도의 경우에는 흡착 및 이온교환 방법으로 쉽게 처리할 수 있을 정도로 이미 입증된 기술이라 하겠다. 다만 처리 속도면과 방사성 이온의 경우 방사학적 안정성 등을 고려한 새로운 매질이 요구되고 있으며, 유기 보다는 무기 이온교환체가 바람직한 것으로 보인다. 그러나 무기이온교환제를 단독으로 했을 경우 처리 속도와 내산성의 향상이 요구되며 유무기 복합흡착제의 개발도 향후 추진과제로 보인다. 이와는 반대로 금속이온의 농도가 높아서 특정 금속이온의 분리회수가 요구되는 경우에는 선택적으로 흡착 또는 착화물을 형성할 수 있는 흡착제가 요구된다. 그러나 다양한 폐액의 특성으로 인하여 흡착능, 흡착속도, 내화학 내열 및 내방사선 등을 고려한 만능의 매질은 기대하기 어려우며, 여러 가지 특징적으로 장점을 갖는 유무기 재료의 복합화가 필요할 것이다. 이와 아울러 흡착속도와 안정성이 뛰어나나 금속이온 흡착능이 약

한 ACF 와 같은 신소재에 전기적 포텐셜을 가해주는 전기흡착 방법도 연구할 충분한 가치가 있는 것으로 보인다.

전착법에 의한 금속의 회수 및 제거는 전기도금 산업 및 폐액처리와 같은 환경산업에서 적용성이 지속적으로 증가되고 있다. 그러나 전착법에 의한 금속의 회수는 금속이온의 농도가 높을때 만이 타당성이 있다. 희박한 용액은 cathode 주위 용액내의 금속이온의 결핍을 가져오고 그에 따라 음극 분극으로 알려진 현상을 나타내어 금속이온이 전극으로 확산하는것을 방해한다. 용액내에 금속이온의 농도가 감소할수록 금속 회수 효율은 감소하게 된다. 이러한 난점을 극복하기 위한 새로운 기술로써, 순환 용액 및 높은 표면적을 갖는 전극을 사용하는 시스템이 개발되고 있으며, 이러한 시스템은 음극 분극 현상을 최소화 하므로 희박 용액 (<100 mg/L)으로 부터 금속의 회수에 유용하게 적용될 수 있다. 또한 이온교환이나 막분리와 같은 전단계 농축 공정이 때로 전착공정과 조합되어 사용될 수 있지만, 이 시스템은 고농도 금속이온을 포함한 용액으로 부터의 전착에는 효과적이지 못하다.

일반 산업에서 금속을 회수하는데 가장 일반적으로 사용하는 방법중의 하나가 막분리 기술이다. 이들 공정들은 일반적으로 물과 같은 액상 용매로 부터 오염물질을 분리하는데 사용된다. 특히 전기 도금산업에서 막분리 기술은 감용, 액상의 정화 및 금속 오염물의 회수를 포함한 여러 방면에 적용되어 왔다.

역삼투법은 수용액으로 부터 금속이온을 농축하는데 사용되는 확립된 상용 기술이다. 이 방법은 다양한 폐수로 부터 세정수의 제염에 사용되고 있다. 역삼투는 공급 흐름을 농축흐름과 투과흐름으로 분리하기 위해 격막을 통한 압력차를 이용하며, 담수장치 및 폐수처리를 위하여 금속폐기물을 재농축하는 많은 산업 폐수 처리 장치의 최종 정화 단계에서 가장 일반적으로 사용될 수 있고, 정화된 물 및 회수된 금속이 공정으로 재순환되어 재사용될 수 있다. 그러나 여느 격막 공정과 마찬가지로 격막은 오염

에 매우 민감하다. 따라서 용액으로 부터 일부 용해된 고체를 제거하기 위해 주의가 필요하다. 이 공정은 또한 매우 에너지 집약적이고 따라서 조업하는데 비교적 비용이 비싸다. 역삼투는 정화된 세정수의 방출전 최종적인 정화 단계로써 세정수 내의 금속 폐기물 농축에 적용될 수 있을 것으로 본다.

전기투석은 직류 전류장 하에서 이온 교환막을 사용하여 회분식, 반회분식 또는 연속식으로 용액으로 부터 금속이온과 같은 이온종들을 분리하는 가장 일반적인 막분리 공정의 하나이다. 선택성 이온교환막을 사용한 전기투석은 폐 용액에서 산 및 염기의 농도를 감소시킬 수 있다. 작은 격막 면적으로 높은 효율을 얻을 수 있기 때문에 전기투석은 표준형 확산투석보다 장치비가 낮은 장점이 있다. 이 방법은 일반 산업 뿐만아니라 원자력 산업에서 폐액의 처리에 광범위하게 응용되고 있으며, 고농도 인산전해액을 사용하는 전해제염 폐액의 처리 (일반적으로 막분리 공정으로는 재생하기 어려움)를 제외한 제염폐액의 재생 및 재활용을 위한 공정으로 적용이 가능할 것으로 보이나 단독으로 적용할 경우 분리효율의 개선을 위한 추가 연구가 필요하며 이온교환 및 흡착 등의 다른 공정과 연계하여 적용할 경우 효과가 있을 것으로 판단된다.

증발공정에 대한 현재의 연구방향은 공정비용을 적게하여 다른 처리공정에 더욱 경쟁적이 될 수 있도록 하기 위해, 증발기 운전에 있어서 가장 큰 경비절감요소인 에너지소모를 최소화하는 것과 고체함유 시 증발도를 증진시키는 것이다. 고체존재시 조작가능한 증발/건조기 및 박막 증발기의 개발과 건조된 salt cake이 얻어질 때까지 건조기에서의 농축에 대한 연구가 계속되고 있다. 또한 증발장치의 운전에서 부식, scaling 및 발포 같은 문제를 최소화하기 위한 운전방법의 개선이나 장치개발 등도 해결해야 할 과제이다.

4. 방사성 금속폐기물 재활용을 위한 잔류방사능 평가기술

가. 서 문

방사성 금속폐기물 재활용시 대상 폐기물은 주로 표면에 오염된 것들이다. 이 금속폐기물의 표면을 깨끗이 세정한 후 잔류방사능을 측정하면 결과가 재활용 기준에 적합하고, 재활용 시나리오에 따른 안전성평가에서 안전성이 입증되면 폐기물 재활용을 위한 방출이 가능하게 된다. 즉 폐기물 재활용을 위한 기준 설정, 재활용에 대한 안전성 평가 및 잔류방사능 측정 등은 서로 밀접한 관계가 있다. 그러므로 본 절에서는 먼저 각 국제기구가 제안하는 폐기물 재활용 기준을 검토하고, 각 재활용 시나리오에 따른 안전성 평가 및 잔류방사능 측정기술등에 대한 기술 개발 현황 및 향후 과제를 파악하고자 한다.

나. 국제기구별 권고사항 및 재활용 기준

(1) ICRP의 권고

ICRP 는 방사선 방호에 관한 권고 26 을 1977 년에 발표한 이래 히로시마 원폭피폭자의 발암에 관한 정보가 새로워져 이를 토대로 1990 년 ICRP 권고 60을 발표하였다[2.2.4.1~2]. 여기서는 방사선 피폭을 사건(events) 과 상황(situations)에 의한 그물 망 형태의 과정으로 간주한다. 각 그물 망의 성분들은 방사선원으로부터 출발하는 데, 이 선원이 꼭 물리적인 실제의 선원일 필요는 없다고 정의한다. 즉 피폭 가능성이 발생하면 어느 정도의 정확도 내에서 피폭량의 크기를 예측할 수 있는 방사선 피폭을 개인들이 받을 수 있다. ICRP는 이것을 잠재선원(Potential source)이라고 명명하였다. 그런데 사람들은 하나의 선원으로부터 피폭을 받을 수도 있고, 또한 한 개인은 여러 개의 선원으로부터 피폭을 받을 수도 있다. 그러므로 ICRP는 두 가지 형태의 방사선 방호 평가를 정의하였다. 즉 선원을 중심으로 각 개인들이 받는 피폭 뿐만아니라 각 개인을 중

심으로 모든 선원으로부터 받는 피폭을 평가해야 한다. 어떤 선원이 해로움보다는 이득이 충분히 크다는 것을 먼저 평가하고 또한 선원과 관련된 피폭을 최소화하기 위해 가능한 한 모든 조치들이 취해졌는가를 평가하기 위해 선원중심평가(Source-related assessments)가 이루어져야 한다. 이 선원중심의 평가는 성분, 세기, 그 선원에 의해 기여하는 개인피폭의 발생 확률, 그리고 피폭될 주민 수 등이 포함되어야 한다. 그러나 다른 선원으로부터의 추가 피폭은 고려할 필요가 없다. 반면 개인중심평가(Individual-related assessments)는 특정 개인이 과다 피폭의 확률이 너무 크지, 혹은 결정적 효과에 대한 임계치에 특정인이 도달했는지를 판단하는데 사용한다.

ICRP는 인간의 활동에 의해 선원, 경로 및 개인이 바뀔으로써, 혹은 선원으로부터 사람까지의 그물 망 경로를 변화시킴으로써 총 방사선 피폭이 증가되는 경우를 주목하며 이렇게 방사선 피폭량이나 위험도가 증가하는 인간활동을 행위(practice)라고 부르며 오히려 감소하는 활동을 중재(interventions)라고 분류한다.

그러므로 선량한도의 적용을 포함한 ‘선량제한 체계’ 라는 제어 가능한 선원에 한정된 방사선 방호뿐 아니라 보다 넓은 조건에서 적용할 수 있는 방사선 방호의 틀을 생각하여 ‘방사선 방호 체계’ 라는 넓은 개념으로 확대하였다. 신규 또는 계속된 행위에 수반된 방사선 피폭의 범주는 의료피폭 이외에 직업피폭 및 공중피폭이 있는데 이에 대한 선량한도가 주어져 있어서 모든 선원, 행위에 의하여 받는 개인의 선량은 선량한도 값을 결코 넘어서는 안된다. 위원회는 일반공중의 선량한도를 결정하는 데 먼저 방사선 작업종사자의 선량한도를 결정하는 절차와 동일한 방법을 적용하고, 두 번째로 라돈에 의한 피폭량 변화를 제외한 자연 방사선에 의한 선량변화를 비교하였다. 이 두 가지 방법을 적용한 후에 위원회는 일반 공중의 연간 유효선량한도를 1 mSv로 정하였다. 만일 5년 이상의 평균선량율이 연간 1 mSv 이하인 경우는 연간 1 mSv를 초과할 수 있다. 그러나 이

경우도 선원중심의 구속조건이 1 mSv/y 이하이어야 하는 것은 절대적이다. 이렇게 ICRP 권고 60 에서 제안된 종사자 및 일반공중의 선량한도는 Table 2.2.4.1과 같다.

Table 2.2.4.1. Occupational and Public Dose Limits Recommended by ICRP 60

Application	Dose limit	
	Occupational	Public
Effective Dose	20 mSv/y (averaged over defined periods of 5 years)	1 mSv/y
Annual equivalent dose in the lens of the eye	150 mSv	15 mSv
the skin	500 mSv	50 mSv
the hands and feet	500 mSv	-

(2) IAEA, OECD/NEA 및 CEC 기준

규제면제에 대하여는 1979 년 이래, IAEA에서 폐기물의 해양투기에 관련한 검토가 개시되었고, 그 후 육지처분이나 규제면제준위의 유도에 관한 자문위원회의 보고서가 나오고 다시 1985년에는 모든 방사성물질을 대상으로 한 ‘방사선 방호의 규제면제에 관한 일반원칙에 대한 안전지침’이 작성되었다. 1988년에는 IAEA 와 OECD/NEA의 합동자문위원회의 검토결과에 근거하여 IAEA safety series 89 ‘방사선원과 행위의 규제면제 원칙’이 간행되었다[2.2.4.3].

‘무시할 수 있을(negligible) 정도로 낮은’ 개인선량에 관하여는 ‘사소한(trivial)’, ‘충분히 낮은(sufficiently low)’, ‘cut-off level 이하의’ 개인선량 등과 같이 다양한 표현이 이용되어 왔지만 의미하는 것은 거의 같다.

IAEA SS 89에서는 일반적으로 개인이 어떤 행위를 선택할 때에 전혀 고려하지 않는(무시할 수 있는) 낮은 리스크 수준이며 그 수준은 다음의 두 가지 방법으로 추정할 수 있다고 하고 있다.

- 일반사회에서 용인되고 있는 리스크준위가 낮은 행위와 비교하면 연간사망률이 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 이하이다. 방사선에 의한 치사확률을 이용하여 이 리스크준위에 대응하는 선량준위를 구할 수 있다.
- 자연방사선의 변동범위는 사람이 이어나 여행 등을 하는 경우에 고려를 하지 않을 정도로 낮은 리스크준위이므로 자연방사선(실효선량)의 1 ~ 수% 정도의 연간선량은 무시할 수 있는 것이라고 생각된다.

이상의 두 가지 사고방식에 따라 무시할 수 있는 개인의 선량준위는 수십 $\mu\text{Sv/y}$ ~ 백 $\mu\text{Sv/y}$ 이다. 그러나 특정의 개인에 몇 개의 선원으로부터 피폭이 증폭하여 기여하는 것을 고려하면(최대 10개), 한 개의 선원. 행위에 할당되는 무시할 수 있는 개인선량은 10 $\mu\text{Sv/y}$ 이다. 이것은 공중피폭의 선량한도인 1 mSv/y 와 비교하면 하나의 선원에서 1% 정도, 한 사람의 개인에 선원이 중복된 경우에도 10%를 넘지 않는다고 생각된다.

IAEA는 규제의 최적화에 관하여 집단선량의 하한치를 제안하고 있다. 즉, 특정의 선원. 행위에 대하여 집단선량을 평가하는 과정에서 하한치 이하로 된 경우는, 그 이상 최적화를 할 필요가 없고 규제면제의 근거로 할 수 있다. IAEA에서는 1 man. Sv 당의 비용을 1,000달러로 한 경우(최고 평가치), 하한치는 일년에 수 man. Sv 정도라고 산정하고 있다. 계속되는 단일의 행위에 대하여는 일년간의 행위에 의하여 예탁되는 집단선량을 약 1 man. Sv로 하고 있다. 개인선량 및 집단선량이 모두 무시할 수 있는 선량이하라면 그 선원. 행위는 규제면제의 대상이 된다. 집단선량이 반대로 이 준위를 초과하고 있는 경우에는 최적화 수법에 의해 선택된 경우에는 그 선원. 행위는 규제면제의 대상이 된다.

그 이후 IAEA 나 OECD/NEA에서는 보다 세부적인 개념으로써 규

제제의(Exclusion), 규제면제(Exemption) 및 규제제거(clearance)라는 개념을 도입하였다. 즉,

- 규제제의(Exclusion) : 우주선, 자연방사능 등과 같이 규제범위에 포함되지 않는 경우

- 규제면제(Exemption) : 규제가 부과되지 않는 방사능 선원

- 규제제거(clearance) : 원자로 및 원자력시설 부품 등 규제영역에 속한 물질이었으나 방사능 준위가 충분히 낮아 규제를 제거시키는 것

이와 같은 개념으로 IAEA 및 OECD/NEA에서는 국제적으로 통용될 수 있는 clearance level을 설정함으로써 많은 양의 방사성 폐기물을 재활용하는 데 장애가 되는 요소를 제거하기 위해 노력하고 있다. IAEA에서는 IAEA Safety Series No 111-P-1.1 및 IAEA Safety Series No 111-G-1.5 등을 간행하였고, OECD/NEA에서는 1996년 3월 '원자력시설에서 발생된 물질의 재활용 및 방출에 관한 총괄 보고서'를 발간하였다. 이들 보고서에는 IAEA SS No 89에 수록된 규제면제 원칙을 효과적으로 활용하기 위해 선량을 및 리스크 등으로 표현된 값들을 측정가능한 양으로 나타내었다[2.2.4.4~6].

IAEA SS No 111-P-1.1에서는 원자력시설에서 발생된 폐기물을 재활용하기 위한 시나리오별 유도방출기준(Derived exemption level)이 수록되어 있다. 즉 작업자 및 이용고객의 개인선량 및 집단선량을 계산하여 유도방출기준을 도출하였는데 각 핵종별 많은 차이가 있었고, 특히 α 선원의 경우 호흡에 의한 피폭이 임계경로였으며, 슬래그 작업자가 여기에 해당되었다.

IAEA SS No 111-G-1.5에서는 원자력시설에서 발생된 폐기물을 재활용하기 위한 최종 목적지별 conditional clearance을 유도하였고, Table 2.2.4.2와 같은 unconditional clearance level을 설정하였다.

OECD/NEA는 Table 2.2.4.2에 수록된 unconditional clearance level의 유도과정에 보수적인 가정이 너무 크다는 판단아래 좀더 현실적인 방출

기준을 얻고자 하였다. 즉, 4 단계의 계단식 방출기구를 설정하고 최종 사용처에 이르기까지 작업자의 피폭량과 사용자인 일반 공중의 피폭량을 계산하여 9 개의 기준핵종에 대한 방출기준을 설정하였다. 계산된 방출기준을 각 단계별로 Table 2.2.4.3에 수록하였다.

Table 2.2.4.2. IAEA Recommended Unconditional Clearance Levels According to Draft Safety Guide 111.G-1-5

방사능 (Bq/g)	핵종	방사능 농도의 대표값 (Bq/g)
$0.1 \leq A < 1.0$	Cs-134, Na-22, Na-24, Mn-34 Co-60, Zn-65, Nb-94, Ag-110m, Sb-124, Cs-137, Eu-152, Pb-210, Ra-226, Th-228, Th-230, Th-232, U-234, U-235, U-238, Np-237, Pu-239, Pu-240, Am-241, Cm-244	0.3
$1.0 \leq A < 10$	Co-58, Fe-59, Sr-90, Ru-106, In-111, I-131, Ir-192, Au-198, Pu-210	3
$10 \leq A < 100$	Cr-51, Co-57, Tc-99m, I-123, I-125, I-129, Ce-144, Tl-210, Pu-241	30
$100 \leq A < 1000$	C-14, P-32, Cl-36, Fe-55, Sr-89, Y-90, Cd-109, Tc-99	300
$1000 \leq A < 10000$	H-3, S-35, Ca-45, Ni-63, Pm-147	3000

Table 2.2.4.3. Derived Release Levels for Reusing Radioactive Scrap Metal under Tier B-1, B-2 and Tier C, Showing the Constraining Scenarios(OECD/NEA)^a

핵종 구분	대표 핵종	B-1 단계 상업용 용융		B-2 단계 상업용 밀링		C 단계 최초 사용처 선정	
		유도 방사능 (Bq/g)	구속조건	유도 방사능 (Bq/g)	구속조건	유도 방사능 (Bq/g)	구속조건
Alpha	Ac-227	2×10^{-1}	SW ^b	4×10^{-1}	TD ^c	-	-
	Am-241	5×10^0	SW	2×10^0	TD	-	-
	Pu-239	7×10^0	SW	1×10^1	FP	-	-
	U-238	5×10^0	SW	4×10^0	TD	-	-
Beta	Sr-90	2×10^1	SW	9×10^1	TD	3×10^2	PB
	Tc-99	2×10^3	SW	2×10^3	TD	-	-
Gamma	Co-60	7×10^{-1}	Caster	1×10^{-1}	TD	5×10^{-1}	PB
	Cs-137	2×10^{-1}	SW	5×10^{-1}	TD	3×10^0	PB
	Zn-65	3×10^1	SW	7×10^{-1}	TD	3×10^0	PB

a : 구속조건으로써 10 μ Sv/yr 및 50,000 톤, B-1단계는 작업자의 피폭량, B-2 단계는 일반주민의 피폭량.

b : 슬래그 작업자

c : 택시 운전자

CEC 의 Basic Safety Standards 는 ICRP 권고 26 및 30 을 근거로 하여 설정되었다[2.2.4.7]. 원자력시설 해체시 발생하는 금속편이나 장비에 대한 clearance level 이 방사선 방호 제 43 호에 수록되었는데 권고된 값은 다음과 같다[2.2.4.8].

β 및 γ 선원에 대해서는

- 1 Bq/g 1,000 Kg 에 대한 평균, 단일 item에 대해서는 10 Bq/g 이하
- 0.4 Bq/cm² 접근 가능한 표면의 비고착성 표면오염의 경우

a 선원에 대해서는

- 0.04 Bq/cm² 고착성 및 비고착성 표면오염의 경우

여기서 clearance level 1 Bq/g 은 IAEA SS No 89 의 권고사항인 개인 선량 10 μ Sv/y 및 집단선량 1 man.Sv/y를 근거로 한 값이며 표면오염도는 IAEA 의 운반기준에 근거한 값이다. CEC 권고 초안에는 연장이나 공구와 같이 직접 재활용하기 위한 물질과 용융 후 재활용하는 물질에 대한 기준 값이 수록되어 있다. 직접 재활용하는 경우에는 clearance level 이 표면오염도로 표시되어 있고, 용융 후 재활용하는 경우는 비방사능 및 표면오염도로 표시되어 있다. 주로 구리나 알루미늄 등에 적용하기 위한 것인데 이 모든 질량방사능농도는 결국 1 Bq/g 에 도달되었다.

이와 같이 IAEA 와 CEC 는 원자력시설 해체시 발생하는 많은 폐기물을 재활용하기 위하여 국제적으로 통용되는 clearance standards 를 확립하기 위한 시도를 계속해 왔다. 그러나 아직도 conditional clearance 에 관한 완전한 규정이 제정되지 않았고, 일부 제한된 국가에서만 이들을 적용하고 있다. 똑같이 중요한 각각의 제안은 방출기준이 매우 사소하고, 포괄적이어서 대중에게 쉽게 받아들여질 기준을 찾고 있다.

ICRP 에서는 재활용 기준, 즉 방사성 물질을 환경으로 방출할 때 규제 제외(exclusion) 및 규제면제(exemption)에 관한 사고방식 및 원칙 등을 권고하고 구체적인 수치 등은 제시하지 않았는데 이것은 각국의 인허가 사항이라는 기본적인 입장을 취하고 있다. 그러므로 국제적으로 통용되는 clearance standards를 확립하기 위한 IAEA 나 CEC 의 의견일치가 이루어지면 전 세계적으로 금속 폐기물 재활용에 큰 발전이 있을 것으로 판단된다.

(3) 세계 각국의 방출기준

이와 같이 IAEA 나 CEC에서 국제적인 clearance 표준을 설정

하기 위해 노력하고 있음에도 불구하고, 제안들에서 상세한 conditional clearance 에 대한 기술이 없을 뿐만아니라 그나마 제한된 국가들에서만 적용하고 있다. 즉 국가별 혹은 과제별 각각 다른 기준으로 폐기물을 방출하고 있다. 세계 각국에서 적용하고있는 폐기물 재활용을 위한 방출형태는 다음과 같다.

- 무제한적 재활용 : 벨기에(금속, 콘크리트), 캐나다, 프랑스(건물, 자갈), 독일, 영국, 이태리, 스웨덴, 체코, 미국(금속편)
- 무제한적 처분 : 벨기에(콘크리트), 캐나다, 프랑스, 독일, 영국, 이태리, 스웨덴, 미국
- 원자력 분야에 제한적 재활용 : 독일, 스웨덴
- 원자력 분야에 제한적 재활용을 위한 방출 : 캐나다, 프랑스, 독일(용융), 미국(납벽돌, 콘크리트 벽돌, 금속벽돌)
- 제한적 처분 : 프랑스(토양, 자갈), 독일(금속, 콘크리트), 영국(석면, 화학제)

이와 같이 여러 가지 방출형태가 전 세계적으로 실시되고 있으며 방출 기준 또한 나라별 혹은 같은 나라 안에서도 발전소 및 과제별로 다양하게 실시되고 있다. 예를 들어 나라별 무제한 방출기준은 최대 표면오염도 및 최대 비방사능으로 구분되는 데 다음과 같다.

각 나라에서 β 및 γ 선원에 대한 최대 허용 표면오염도는 각각

- 0.37 Bq/cm² : 체코
- 0.40 Bq/cm² : 벨기에
- 0.50 Bq/cm² : 독일
- 0.83 Bq/cm² : 미국
- 1.00 Bq/cm² : 캐나다
- 3.70 Bq/cm² : 프랑스
- 4.00 Bq/cm² : 스웨덴

등이 실시되었는 데, 미국과 스웨덴에서는 국부적 오염인 경우 상기의 값

보다 3 ~ 10 배 높다. 각 나라에서 α 선원에 대한 최대 허용 표면오염도는 상기 값의 1/10 정도이다. 선원의 종류에 관계없이 최대 허용 비방사능을 규정한 나라는

- 0.10 Bq/g : 스웨덴
- 0.40 Bq/g : 영국

였다. 그리고 β 및 γ 선원에 대한 최대 허용 비방사능은

- 0.10 Bq/g : 독일 및 체코
- 0.37 Bq/g : 프랑스 및 독일
- 0.50 Bq/g : 독일
- 1.00 Bq/g : 벨기에, 이태리 및 독일
- 2.00 Bq/g : 독일
- 4.00 Bq/g : 스웨덴(인조방사능)

을 적용하였는데, 여기서 나타난 바와 같이 같은 나라에서도 과제별/발전소별 다른 방출기준이 적용되었다. 이 경우도 α 선원에 대한 최대 허용 비방사능은 상기 값의 1/10 정도이다.

개개의 핵종별 최대 허용 표면오염도나 비방사능을 각각 다르게 적용한 나라는 프랑스, 독일, 스웨덴, 영국 및 미국 등이며, 총 방사능, 질량 및 부피의 한계가 부과된 나라는 벨기에, 독일 및 스웨덴이었다. 또한 제한적 지하처분시 유해성을 규제한 나라도 있었는데 벨기에, 독일, 영국 및 스웨덴 등이었다. 이외에 부가적인 제한을 둔 경우는 캐나다(특별한 물질에 대한 부가적 제한), 프랑스(처분부지에 대한 부가적 제한), 영국(오염감시원의 부가적 제한) 등이었다. 또한 독일 및 스웨덴에서는 제한적 방출시 특별한 공식을 적용하기도 하고 용융로 별 특별한 값을 정하기도 하였다[2.2.4.9].

이와 같이 국제적으로 통용되는 방출기준이 없고 각 나라별 혹은 과제/발전소별 방출기준이 다르기 때문에 여러 가지 방사성 폐기물의 재활용을 위한 방출에 큰 장애가 되고 있다. 특히 국경을 넘는 방출인 경우는 방출

및 인수기준이 다르기 때문에 큰 장애로 작용하고 있다. 뿐만 아니라 금속 폐기물 용융을 위한 제한적 방출의 경우도 국제적으로 통용되는 기준이 없어서 재활용 가치가 큰 금속 폐기물의 재활용에도 큰 장애가 되고 있다. 그러므로 원자력 시설 해체과제가 매우 활발하게 진행되고 있는 유럽(CEC)을 중심으로 한 OECD/NEA 는 IAEA 와는 다르게 국제적으로 통용될 수 있는 실제적인 방출기준이 조속히 확립되기를 원하고 있다.

다. 방사선적 안전성 평가기술

(1) IAEA의 방사선적 안전성 평가

IAEA는 16개 기준핵종을 선정하여 고체폐기물 재활용을 위한 안전성 평가를 수행하였다.

IAEA SS No. 111-P-1.1에는 고체 폐기물 재활용시 각 피폭경로 및 피폭조건에 따라 5가지 시나리오, 즉, ① 스틸 재활용을 위한 시나리오, ② 알루미늄 재활용을 위한 시나리오, ③ 콘크리트 재활용을 위한 시나리오, ④ 콘크리트 건물 재활용을 위한 시나리오 그리고 ⑤ 장비 및 공구 재활용을 위한 시나리오 등을 설정하고 각 시나리오에 따른 방사선적 안전성 평가를 수행하였다. 그 결과 16 가지 기준 핵종에 대한 방출기준을 설정하였다. Table 2.2.4.4에 이 결과를 종합하였다.

Table 2.2.4.4. Summary of the Limiting Exempt Quantities for the Recycle and Reuse of Contaminated Materials Derived by IAEA

Radionuclide group	Recycle or reuse category	Derived exemption level	Acceptable amount for recycle(t/a)
Alpha emmitters: U-238, Pu-239 Am-241	Steel recycle	0.3 - 1 Bq/g	2×10^4 - 6×10^4 1×10^3 - 4×10^3 5×10^5 - 1×10^6 - - -
	Aluminium recycle	1 - 5 Bq/g	
	Concrete recycle	0.9 - 3 Bq/g	
	R o o m reuse(surface)	0.2 - 1 Bq/cm ²	
	Room reuse(vol.)	0.3 - 1 Bq/g	
	Tool/equipment reuse	0.7 - 4 Bq/cm ²	
Photon emmitters: Co-60, Nb-94, Eu-152, Mn-54, Zn-65, Cs-137	Steel recycle	0.1 - 0.6 Bq/g	5×10^3 - 6×10^4 3×10^3 - 2×10^4 1×10^6 - 2×10^6 - - -
	Aluminium recycle	0.3 - 2 Bq/g	
	Concrete recycle	0.3 - 2 Bq/g	
	R o o m reuse(surface)	0.1 - 0.6 Bq/cm ²	
	Room reuse(vol.)	1 - 6 Bq/g	
	Tool/equipment reuse	10 - 50 Bq/cm ²	
No-photon emission: Sr-90, Pu-241	Steel recycle	10 - 50 Bq/g	3×10^3 - 2×10^4 3×10^2 - 1×10^3 5×10^5 - 1×10^6 - - -
	Aluminium recycle	70 - 200 Bq/g	
	Concrete recycle	50 - 300 Bq/g	
	R o o m reuse(surface)	10 - 100 Bq/cm ²	
	Room reuse(vol.)	20 - 70 Bq/g	
	Tool/equipment reuse	40 - 100 Bq/cm ²	
Other low dose: Cl-31, Ca-41, Fe-55, Ni-63, Tc-99	Steel recycle	7×10^3 - 2×10^4 Bq/g	2×10^3 - 9×10^3 2×10^2 - 5×10^3 5×10^5 - 1×10^6 - - -
	Aluminium recycle	1×10^3 - 4×10^4 Bq/g	
	Concrete recycle	2×10^4 - 2×10^5 Bq/g	
	R o o m reuse(surface)	9×10^1 - 3×10^3 Bq/cm ²	
	Room reuse(vol.)	9×10^2 - 2×10^4 Bq/g	
	Tool/equipment reuse	5×10^3 - 1×10^4 Bq/cm ²	

(2) OECD/NEA의 방사선적 안전성 평가

OECD/NEA는 IAEA의 안전성 평가에서 실용적이지 못한 점이나 계산에서 보수적인 항을 너무 과대하게 적용한 부분 등을 현실에 맞게 수정하였다. OECD/NEA는 금속폐기물의 최종 사용목적에 따라 계단식 방출체계를 세우고 각 단계에 대한 안전성평가를 수행하였다.

OECD/NEA는 상기의 계단식 방출기구에 대한 방사선적 안전성 평가를 하기 위해 ANL에서 개발한 RESRAD-BUILD 방법을 사용하였다. 피폭 시나리오의 기초나 기본 가정들은 IAEA SS No. 111-P-1.1에서 인용하였다. 외부피폭과 호흡 및 경구 섭취에 의한 내부피폭을 고려하였고 내부피폭의 선량을 환산인자는 ICRP 권고 30을, 외부피폭의 선량을 환산인자는 USEPA 보고서 No12를 인용하였다.

IAEA SS No.89에는 한 행위에 따른 영향을 가장 많이 받는 집단인 “임계그룹”의 주민들에 대하여 임계 선량을 10 $\mu\text{Sv}/\text{yr}$ 를 설정하였고, 일반 공중에 대한 집단 예탁 선량은 1 mSv/yr 를 설정하였다. 그러나 한 “행위”에 대한 명확한 정의가 없기 때문에 여기서는 하나의 상용 용융로에서 받아들일 수 있는 50,000 ton/yr를 잡았다.

라. 결론 및 향후과제

이와 같이 각 국제 기관에서는 방사성 폐기물 재활용 특히 금속 폐기물의 재활용을 위한 규제제의 레벨(clearance level) 즉 규제제의 농도에 관한 기준을 정비해왔다. 그리고 각종 원자력시설의 해체사업이 활발히 진행되고 있는 나라에서는 이러한 기준에 준한 운용 등을 실시하고 있는 나라들이 많이 있다.

한편 국내에서는 고리 원전 1호기 증기발생기의 교체와 같이 원전 가동중에 많은 금속 폐기물이 발생하고 있으며, TRIGA 시설의 해체가 진행되고 있고 또한 향후 원전 해체시 발생될 방대한양의 금속폐기물에 대

비하여, 우리 나라의 실정에 맞을 뿐만아니라 ICRP, IAEA, OECD/NEA 혹은 CEC등에서 권고하는 기준에 저촉되지 않는 국내의 방출기준설정을 서두를 필요가 있다고 본다.

각 국제기구에서 제시하는 폐기물 재활용기준은 단위 표면적당 혹은 단위 체적당 잔류방사능으로 규정되어 있다. 그러나 지금까지 적용되고 있는 표준 측정방법은 균일하게 녹아있는 용액중의 방사능을 측정하는 방법이다. 그러므로 실험실적으로 신속한 측정을 위하여 단위 면적당 혹은 단위 체적당 방사능을 손쉽게 측정할 수 있는 방법의 개발이 요청된다. 또한 측정오차를 줄이기 위해 방사선원-검출기의 구조, 방사선의 종류와 에너지 범위, 서베이 프로토콜 그리고 실제 부지에서의 측정결과와 교정의 문제 등에 대한 세세한 주의가 요망된다.

5. 결 문

원자력시설의 가동 및 해체시에 발생하는 많은양의 방사성 금속폐기물의 재활용에 필요한 핵심기술로서 오염금속 제염기술, 제염폐액 처리기술 및 재활용을 위한 잔류방사능 평가기술에 대한 기술현황 분석을 통하여 다음의 결론을 도출하였다.

가. 방사성 금속폐기물 제염기술

방사성 금속폐기물의 재활용을 위한 전단계의 필수기술로서 제염은 오염금속의 다양한 방출형태로 인하여 독립적인 단일 기술로만은 해결할 수 없으며 표면제염과 용융제염이 동시에 요구된다 하겠다.

표면제염기술 기술중에서 가장 광범위하게 적용되고 있는 화학제염, 전해제염 및 물리제염 기술은 개발의 역사가 깊기 때문에 기본 공정은 충분히 연구되어왔다. 그러나 폐기물의 오염 특성이나 재질 및 물리적 형상에 따라 제염 효과가 달라지기 때문에 충분한 기술 특성평가에는 아직 미

흡한 상태이다. 또한 원자력시설에서 발생하는 금속폐기물의 재활용 필요성이 최근에 제기되었기 때문에 아직 충분한 실험적 데이터가 축적되지 못한 상황이다. 지금까지의 연구 결과로 보면 복잡한 형태의 경우에는 화학적 방법이 효과적이고, 단순한 형태에 고착성 오염 재질인 경우에는 전해제염이 아주 효과적인 것으로 평가되고 있다. 그 외에 단순 형태의 비고착성 표면오염 금속의 경우에는 블라스팅과 같은 물리적 제염기술이 유리하며 초음파 제염기술은 최종 세정단계에서 필수적으로 적용되는 기술로 평가되고 있다. 그러나 기존의 제염기술을 적용할 경우 발생하는 폐액의 양이 많고 처리방법도 용이하지 않아 이에 대한 효과적인 대처 여부가 제염기술의 성패에도 크게 영향을 미칠 것으로 보고되고 있다.

이러한 현황을 고려할 때 향후 과제는 표면제염기술의 성능 평가를 위한 Hot 시험 데이터의 생산과 2차 폐액의 발생측면을 고려한 새로운 화학 조성 및 농도의 최적화 등이 단기적으로 필요하며 장기적으로는 원격조작을 이용한 현장제염 기술이나 레이저, 플라즈마 등과 같은 열 매체를 이용한 건식제염기술 등의 개발이 필요할 것으로 사료된다.

용융제염기술은 재래의 금속용융기술과 화학적 분리를 혼합한 기술로 최신기술은 아니다. 다만 표면제염과 마찬가지로 응용에 다른 기술의 평가와 방사성 재료의 사용에 따른 배기체 처리가 중요한 것으로 평가되고 있다. 응용에 의해 쉽게 분리되지 않는 Co-60 과 같은 방사성 핵종을 분리할 수 있는 기술개발이 향후 해결해야 할 과제로 보인다.

나. 제염폐기물 처리기술

방사성 금속폐기물을 재활용하기 위해 적용되는 제염기술은 2차 폐기물을 발생시키며 폐액이 고농도화학제와 금속이온을 포함하고 있기 때문에 여러 가지 기술의 복합적 적용이 필요할 것으로 보인다.

화학처리법 특히 대부분 이온교환 및 흡착반응기구가 함께 이루어지는 화학적침전법은 다량의 폐 슬러지를 발생시키는 단점이 있음에도 불구하고

고 폐액의 전처리 등에 필요한 기술로 평가된다. 따라서 이 분야에서 추가로 연구 개발해야 할 과제로는 슬러지의 분리조작에 의한 감용비와 제염계수를 증가시킬 수 있는 기계적 혹은 전처리 및 후처리 기술을 들 수 있다. 이를 위해서는 기계적 분리장치의 개선이나 개발, 폐액특성에 따른 화학적 침전제의 선택 및 개발 그리고 한외 여과법이나 전기적 미세여과법 등과 같은 다른 처리방법과의 상호 보완적인 방법의 선택이나 개발 등이 필요할 것으로 보인다.

폐액중의 금속이온을 흡착 및 이온교환 방법으로 처리하는데 있어서는 폐액의 농도 및 산도 등에 따라 크게 달라지고 처리하는 목적에 따라서도 달라질 수 있다. 아주 높지 않은 금속이온 농도의 경우에는 흡착 및 이온교환 방법으로 쉽게 처리할 수 있을 정도로 이미 입증된 기술이라 하겠다. 다만 처리 속도면과 방사성 이온의 경우 방사학적 안정성, 내화학적 등을 고려한 새로운 고정화 매질의 개발이 꾸준히 진행되고 있다. 금속이온이 다성분이고 농도가 높을 경우에는 공정의 효율상 특정 금속이온 또는 핵종만을 선택적으로 분리해야 하므로 선택적으로 흡착 또는 착화물을 형성할 수 있는 흡착제가 요구된다. 그러나 다양한 폐액의 특성으로 인하여 흡착능, 흡착속도, 내화학 내열 및 내방사선 등을 고려한 만능의 매질은 기대하기 어려우며, 여러 가지 특징적으로 장점을 갖는 유무기 재료를 복합화하는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 이와 아울러 흡착속도와 안정성이 뛰어나나 금속이온 흡착능이 약한 ACF 와 같은 신소재에 전기적 포텐셜을 가해주는 전기흡착 방법도 연구할 충분한 가치가 있는 것으로 보인다.

전착법에 의한 금속의 회수 및 제거는 전기도금 산업 및 폐액처리와 같은 환경산업에서 적용성이 지속적으로 증가되고 있다. 그러나 전착법에 의한 금속의 회수는 금속이온의 농도가 높을때 만이 타당성이 있다. 희박한 용액은 cathode 주위 용액내의 금속이온의 결핍을 가져오고 그에 따라 음극 분극으로 알려진 현상을 나타내어 금속이온이 전극으로 확산하는것을 방해한다. 용액내에 금속이온의 농도가 감소할수록 금속 회수 효율은

감소하게 된다. 이러한 난점을 극복하기 위한 새로운 기술로써, 순환 용액 및 높은 표면적을 갖는 전극을 사용하는 시스템이 개발되고 있으며, 이러한 시스템은 음극 분극 현상을 최소화 하므로 희박 용액 (<100 mg/L)으로 부터 금속의 회수에 유용하게 적용될 수 있다. 또한 이온교환이나 막분리와 같은 전단계 농축 공정이 때로 전착공정과 조합되어 사용될 수 있지만, 이 시스템은 고농도 금속이온을 포함한 용액으로 부터의 전착에는 효과적이지 못하다.

일반 산업에서 금속을 회수하는데 가장 일반적으로 사용하는 방법중의 하나가 막분리 기술이다. 이들 공정들은 일반적으로 물과 같은 액상 용매로 부터 오염물질을 분리하는데 사용된다. 특히 전기 도금산업에서 막분리 기술은 감용, 액상의 정화 및 금속 오염물의 회수를 포함한 여러 방면에 적용되어 왔다.

역삼투법은 수용액으로 부터 금속이온을 농축하는데 사용되는 확립된 상용 기술이다. 이 방법은 다양한 폐수로 부터 세정수의 제염에 사용되고 있다. 역삼투는 공급 흐름을 농축흐름과 투과흐름으로 분리하기 위해 격막을 통한 압력차를 이용하며, 담수장치 및 폐수처리를 위하여 금속폐기물을 재농축하는 많은 산업 폐수 처리 장치의 최종 정화 단계에서 가장 일반적으로 사용될 수 있고, 정화된 물 및 회수된 금속이 공정으로 재순환되어 재사용될 수 있다. 그러나 여느 격막 공정과 마찬가지로 격막은 오염에 매우 민감하다. 따라서 용액으로 부터 일부 용해된 고체를 제거하기 위해 주의가 필요하다. 이 공정은 또한 매우 에너지 집약적이고 따라서 조업하는데 비교적 비용이 비싸다. 역삼투는 정화된 세정수의 방출전 최종적인 정화 단계로써 세정수 내의 금속 폐기물 농축에 적용될 수 있을 것으로 본다.

전기투석은 직류 전류장 하에서 이온 교환막을 사용하여 회분식, 반회분식 또는 연속식으로 용액으로 부터 금속이온과 같은 이온종들을 분리하는 가장 일반적인 막분리 공정의 하나이다. 선택성 이온교환막을 사용한 전

기투석은 폐 용액에서 산 및 염기의 농도를 감소시킬 수 있다. 작은 격막 면적으로 높은 효율을 얻을 수 있기 때문에 전기투석은 표준형 확산투석보다 장치비가 낮은 장점이 있다. 이 방법은 일반 산업 뿐만 아니라 원자력 산업에서 폐액의 처리에 광범위하게 응용되고 있으며, 고농도 인산전해액을 사용하는 전해제염 폐액의 처리 (일반적으로 막분리 공정으로는 재생하기 어려움)를 제외한 제염폐액의 재생 및 재활용을 위한 공정으로 적용이 가능할 것으로 보이나 단독으로 적용할 경우 분리효율의 개선을 위한 추가 연구가 필요하며 이온교환 및 흡착 등의 다른 공정과 연계하여 적용할 경우 효과가 있을 것으로 판단된다.

증발공정에 대한 현재의 연구방향은 공정비용을 적게하여 다른 처리공정에 더욱 경쟁적이 될 수 있도록 하기 위해, 증발기 운전에 있어서 가장 큰 경비절감요소인 에너지소모를 최소화하는 것과 고체함유 시 증발도를 증진시키는 것이다. 고체존재시 조작가능한 증발/건조기 및 박막 증발기의 개발과 건조된 salt cake가 얻어질 때까지 건조기에서의 농축에 대한 연구가 계속되고 있다. 또한 증발장치의 운전에서 부식, scaling 및 발포 같은 문제를 최소화하기 위한 운전 방법의 개선이나 장치개발 등도 해결해야 할 과제이다.

다. 잔류방사능 평가기술

국제 기관에서는 방사성 폐기물 재활용 특히 금속 폐기물의 재활용을 위한 규제제의 준위(clearance level) 즉 규제제의 농도에 관한 기준을 정비해왔다. 그리고 각종 원자력시설의 해체사업이 활발히 진행되고 있는 나라에서는 이러한 기준에 준한 운용 등을 실시하고 있는 나라들이 많이 있다.

국내에서는 고리 원전 1호기 증기발생기의 교체와 같이 원전 가동중에 많은 금속 폐기물이 발생하고 있으며, TRIGA 시설의 해체가 진행되고 있고 또한 향후 원전 해체시 발생될 방대한양의 금속폐기물에 대비하여,

우리 나라의 실정에 맞을 뿐만아니라 ICRP, IAEA, OECD/NEA 혹은 CEC등에서 권고하는 기준에 저촉되지 않는 국내의 방출기준설정을 서두를 필요가 있다고 본다.

각 국제기구에서 제시하는 폐기물 재활용기준은 단위 표면적당 혹은 단위 체적당 잔류방사능으로 규정되어 있다. 그러나 지금까지 적용되고 있는 표준 측정방법은 균일하게 녹아있는 용액중의 방사능을 측정하는 방법이다. 그러므로 실험실적으로 신속한 측정을 위하여 단위 면적당 혹은 단위 체적당 방사능을 손쉽게 측정할 수 있는 방법의 개발이 요청된다. 또한 측정오차를 줄이기 위해 방사선원-검출기의 구조, 방사선의 종류와 에너지 범위, 서베이 프로토콜 그리고 실제 부지에서의 측정결과와 교정의 문제 등에 대한 전반적인 검토가 요망된다.

제 3 절 핵연료주기 고체폐기물 감용기술

본 절에서는 세계 각국 및 국제원자력기구(IAEA)의 핵연료주기 방사성폐기물 분류 및 그 특성 분석 체계를 살펴보았으며, 이에 따라 원자력연구소에서 연구개발 중인 경·중수로연계핵연료주기 기술개발(DUPIC) 등 향후의 우리의 핵연료주기 대안으로 대두되고 있는 기술로부터 발생이 예상되는 핵연료주기 폐기물을 분류하고 이에 대한 특성 분석을 시도하였다. 이를 토대로 향후 국내 핵연료주기로부터 발생이 예상되는 고체폐기물의 감용을 위하여 활용 가능한 기술 현황을 상세히 분석하였다.

1. 핵연료주기 방사성폐기물의 정의 및 분류

국제원자력기구에서 정의한 바에 의하면 “방사성폐기물이란 향후 전혀 다시 사용될 수 없으며, 표준에 의해 설정된 허용치보다 높은 농도의 방사성 핵종을 함유하거나 오염되어 있는 물질”이다. 여기에서 방사능 허

용치는 원자력 관련 시설 및 장치로부터 방출될 수 있는 방사선원 (sources of radiation) 하에서 방사성 물질의 농도 또는 총방사선량으로 표시한다.

원자력발전소, 핵연료주기 시설 등 방사성 물질을 취급하고 이용하는 곳에서는 각종 방사성폐기물이 발생한다. 여러 가지 형태 및 특성을 가진 다양한 방사성폐기물이 발생되지만 대개 상태에 따라서는 기체, 액체 및 고체방사성폐기물로 분류한다. 기체폐기물에는 방사성 기체를 포함한 기체 폐기물 외에 방사성 고체 또는 액체의 미립자를 함유한 방사성 에어로졸이 포함되며 이를 에어본(Airborne) 폐기물이라고도 한다.

또한 방사선원에 따라서 알파(α) 방사성핵종을 포함하는 알파폐기물, 베타/감마($\beta \gamma$) 방사성핵종을 포함하는 베타감마폐기물, 그 외에 알파폐기물 중에서 초우라늄 원소를 함유한 TRU 폐기물(Transuranic Waste) 등으로 분류한다. 베타감마폐기물이라도 알파핵종을 일정량(미국의 경우 10 nCi/g) 이상 함유한 것은 알파폐기물로 분류한다.

그 이외에 방사능 농도에 따라서 저준위 방사성폐기물(LLW; Low Level radioactive Waste), 중준위 방사성폐기물(ILW; Intermediate Level radioactive Waste, MLW; Medium Level radioactive Waste), 고준위 방사성폐기물(HLW; High Level radioactive Waste) 등으로 분류한다. 방사능 농도에 대한 규정은 국가 및 시설에 따라 상이하다. 일반적으로 방사능 실험실과 원자력발전소에서 발생하는 폐기물은 저준위로 분류하고, 재처리 공장의 제 1 차 분리공정에서 발생하는 폐액과 그것을 유리고화한 고체폐기물은 고준위로 분류하고 있다. 그 밖에는 원자로를 폐지·해체할 때에 발생하는 강하게 방사화된 노심 부분의 재료가 고준위폐기물로 구분되는 정도이며, 대부분의 방사성폐기물은 저준위에 속한다.

저준위와 고준위 중간 정도에 해당하는 폐기물은 거의 없고, 저준위의 농도 범위를 조금 넓게 잡으면 모두 여기에 해당되지만 저준위폐기물 내에서 비교적 방사능 농도가 높은 것을 중준위폐기물이라고 구별하기도

한다. 또한 방사능준위가 극히 낮은 것을 극저준위폐기물(VLLW; Very Low Level Waste)이라고 하며, 무구속 한계치 이하의 것 또는 방사성폐기물로서 특히 규제할 필요가 없는 것(규제 제외 폐기물; Exemption Waste)을 지칭하는 수도 있다. 지금까지는 이러한 것을 「규제 한계 이하 방사성폐기물(De Minimis Waste)」이라고 하였으나, 최근에 미국에서는 이를 「규제치 이하 폐기물(BRC Waste; Below Regulatory Concern Waste)」이라고 부른다. 방사능 농도에 따라서 준위를 구분한다고 하였지만, 고체폐기물에서는 방사성 핵종의 분포가 균일하지 못하므로 대표적인 농도를 나타내기가 곤란하여 일반적으로 표면선량을(mR/hr)에 따라 준위를 구분한다.

이 외에 발생원에 따라 원자로(운전) 폐기물, 핵연료주기 폐기물, 원자로 폐지조치 폐기물(폐로폐기물), 방사성 동위원소 폐기물(RI 폐기물) 등으로 구별하기도 한다. 채광/정련 시에 생기는 미량의 우라늄이나 라듐을 함유한 광석 분말(Slime)은 우라늄 광석 찌꺼기 또는 정련 폐기물(Mill Tailing)이라고 하며, 이것은 극저준위에 속한다. 또한 군사 관계 시설에서 생기는 방사성폐기물을 군사 폐기물(Defense Waste), 민간의 원자력발전소나 RI 이용 사업소에서 생기는 폐기물을 민간 폐기물(Civilian Waste, Commercial Waste)이라고 지칭하기도 한다.

베타감마폐기물보다 방사선적 위해도가 높은 알파 방사선을 방출하는 핵연료주기 폐기물의 주요 기원은 다음과 같다:

- 사용후핵연료의 재처리
- 혼합산화물(MOX) 핵연료 제조
- 사용후핵연료 해체
- 기타

이상과 같이 여러 국가에서는 자국의 원자력 산업의 특성, 폐기물의 기원, 폐기물 특성 등에 따라 폐기물 분류 체계를 달리하여 왔다. 과거에

는 주로 폐기물에 포함된 방사선 핵종이나 이 핵종들이 방출하는 방사선의 세기에 의해 폐기물을 분류하여 관리하여 왔으나, 현재 세계 각국 및 국제원자력기구의 방사성폐기물 정의는 방사성폐기물의 특성에 따른 최종 관리 방안과 관련하여 정의하고 있는 추세이다. 즉, 천층 처분 대상 폐기물인 「단기 처분 관리 폐기물」과 심층 처분 대상 폐기물인 「장기 처분 관리 폐기물」로 분류하고 이를 다시 폐기물이 방출하는 방사선적 특성에 따라 「베타감마폐기물」과 「알파폐기물」로 분류한다. 현재 국제원자력기구 및 원자력 선진국에서 채택하고 있는 방사성폐기물 관리 체계를 간략히 요약하면 표 2.3.2.1과 같다.

2. 핵연료주기 공정별 폐기물 특성 분석

본 절에서는 앞에서 논의한 방사성폐기물의 분류 방법에 의해 분류된 각 부류의 폐기물의 특성 표기 방법에 대해 조사 분석하였다. 역시 외국의 방사성폐기물 특성 표기 방법 및 이의 실제적 적용 사례를 분석하고, 이것과 우리의 방사성폐기물 관련 법규의 테두리 내에서 향후의 핵연료주기로 부터 발생이 예상되는 폐기물을 분류하고 이에 대한 특성을 분석하고자 한다.

표 2.3.2.1. 세계 각국의 방사성폐기물 정의 및 분류 체계

		단기 처분 관리 폐기물 ⁽¹⁾		장기 처분 관리 폐기물 ⁽²⁾	
		$\beta \gamma$ 폐기물	α 폐기물	$\beta \gamma$ 폐기물	α 폐기물
프랑스	기준	$t_{1/2} < 30$ 년	$\alpha < 3,700\text{Bq/g}$	$t_{1/2} > 30$ 년	$\alpha > 3,700\text{Bq/g}$
	용어	■ Category A		■ Category B (열 비발생) ■ Category C (열 발생) - FP 유리고화체	
영국	기준	$< 3 \times 4,000\text{Bq/g}$	$\alpha < 4,000\text{Bq/g}$	$> 3 \times 4,000\text{Bq/g}$	$\alpha > 4,000\text{Bq/g}$
	용어	■ LLW		■ ILW (열 비발생) ■ HLW (열발생 ILW)	
미국	기준	$< 3,700\text{Bq/g}$	① $\alpha < 3,700\text{Bq/g}$ - $t_{1/2} < 30$ 년 - 원자번호 > 92 ② $C_m < 35 \times 3,700\text{Bq/g}$ ③ $P_u < 200 \times 3,700\text{Bq/g}$	① 사용후핵연료 ② SF 재처리 고준위액체 폐기물 및 유리고화체 ③ $> \text{LLW}$ i.e. $\text{GTCC} > 3,700\text{Bq/g}$	$\text{TRU} > 3,700\text{Bq/g}$ - $t_{1/2} > 5$ 년 - 원자번호 > 92
	용어	■ LLW - Subclass : A, B, C		■ HLW ■ TRU Waste ■ GTCC	
IAEA	기준		① $\alpha < 4,000\text{Bq/g}$ - 날개 포장 ② $\alpha < 400\text{Bq/g}$ - 혼합 포장	50,000~500,000 TBq/m^3 - 열: 2~20 kW/m^3	① HLW $> \text{LILW-SL}$ - 열 $> 2\text{kW/m}^3$ ② LILW-SL $> \text{LILW-LL}$
	용어	■ LLW-LL (차폐 및 냉각 불요)		■ LLW-SL ($> \text{LILW-LL}$, 차폐 요) ■ HLW (차폐 및 냉각 필요)	
일본	기준	HLW 아닌 것	TRU 아닌 것	① SF 재처리 고준위액체 폐기물 ② SF 재처리 유리고화체	TRU: 다량의 α 방출 폐기물
	용어	■ LLW		■ HLW ■ TRU	

(1) 천층 처분 대상 폐기물

(2) 심층 처분 대상 폐기물

가. 사용후핵연료 재처리 공정 폐기물

재처리 공정은 원자로 내에서 조사되고 나온 사용후핵연료를 산에 녹이고 용매 추출 기술을 사용하여 핵분열생성물로부터 우라늄과 플루토늄을 추출하는 공정으로 이루어져 있다. 분리된 우라늄과 플루토늄은 각각의 산화물 형태로 만들어 저장하고 남은 폐기물은 고화 혹은 고정화 등의 처리 과정을 거쳐 최종적으로는 심지층에 처분한다.

재처리 공정으로부터는 방사선 준위에 따라 고준위폐기물(HLW), 중준위폐기물(ILW), 저준위폐기물(LLW)로 분류하는 고체와 액체 폐기물이 발생한다. 악티나이드 핵종을 함유하고 있는 일부 방사성폐기물은 악티나이드 핵종의 방사선적 위험도를 감안하여 알파 방사성폐기물로 분류하여 관리한다. 300 tU/a 경수로 사용후핵연료 재처리 시설의 운전 시 발생하는 알파폐기물의 종류 및 발생량을 표 2.3.2.2에 나타내었다. 상용 규모의 재처리 시설 용량은 대체적으로 300 ~ 1500 tU/a 정도이다.

고체 폐기물 중 저준위폐기물은 알파 방사선 농도가 거의 0 ~ 수 MBq/m³ 정도이며, 여과기, 폐기 장비 등 중준위폐기물의 알파 방사선 방출

표 2.3.2.2. 경수로 핵연료 재처리 시 발생하는 알파 폐기물 (설비용량 300 tU/a)

폐기물 형태	기원	양 (m ³ /t)	방사선 준위	
			β/γ (GBq/m ³)	α (GBq/m ³)
증발기 농축물, 슬러지, 수지	유출물처리, 세정액, HLW증류액, 수용성 raffinates	1~3	7,000~40,000	40~400
폐기 용매 (TBP/희석액)	용매 추출 공정	0.06	2,000	10~40
방사선 구역 내 고체 폐기물	폐기 장비, 여과기, 연소성 고체	3~5	40~4,000	4~40

정도는 수 GBq/m³ 정도이다. 고체 폐기물의 약 70% 정도는 연소성 저준위폐기물이다.

플루토늄이 함유된 알파 액체 폐기물은 일반적으로 증발 또는 응집(flocculation) 기술로 농축하여 처리한다.

나. 혼합산화물 (MOX) 연료 제조 공정 폐기물

혼합산화물 (MOX) 연료는 고속증식로(FBR)와 경수로(LWR)용으로 이산화플루토늄(PuO₂)과 이산화우라늄(UO₂)을 사용하여 제조한다. 우라늄은 천연 우라늄 또는 감손 우라늄을 사용하며, MOX 연료의 최종 플루토늄 함유량은 일반적으로 경수로용 핵연료에서는 3 ~ 7 %이고, 고속증식로용 핵연료에서는 15 ~ 30 % 정도이다. 현재 전세계적으로 가동할 수 있는 MOX 연료 생산 설비의 용량을 전부 합쳐보면 1 년에 수백 ~ 수천 kg을 제조할 수 있는 정도이다. MOX 연료 제조 설비는 현재 벨기에, 프랑스, 독일, 일본, 미국, 영국 그리고 소련에서 운영 중에 있다.

분말 취급은 MOX 연료 생산 공정에서 필수 불가결한 공정으로서, 이 공정으로부터는 플루토늄 함유량이 높은 폐기물이 발생된다. 현재의 공정에 대한 대체 공정으로 폐기물 발생 속도 및 발생량을 감소시킬 수 있는 공정을 연구개발 중에 있다.

재처리로부터 얻어진 플루토늄으로부터 방출되는 비방사능은 연료 순환 조건에 따라 $3.7 \times 10^9 \sim 2 \times 10^{10}$ Bq/g 정도이다. 그러나 핵분열생성물로부터 나오는 베타/감마 방사능은 일반적으로 $2 \times 10^7 \sim 2 \times 10^8$ Bq/g 정도로써 상당히 낮은 준위라 할 수 있다. 그러나 시간이 지남에 따라 Pu²⁴²의 베타 붕괴에 의해 120 GBq/g 정도의 알파방사선을 방출하고, 중성자 및 감마 방사능도 방출하는 Am²⁴¹의 양이 점차 증가되어 간다. MOX 연료 제조 설비로부터 나오는 알파폐기물은 다음과 같다.

○ 방사선 구역 내에서 발생하는 고체 폐기물

일반적으로 재처리되어 나오는 플루토늄의 톤 당 100 m³ 정도의 알파폐기물이 발생하며 1 % 정도, 즉 플루토늄의 농도로는 수 kg (Pu)/m³에 달하는 Pu 함유 폐기물을 발생시킨다. 이와 같은 폐기물의 대부분은 가연성 폐기물이며 플루토늄의 90% 정도가 폐기물 양의 약 10% 내에 함유되어 있다.

○ 수용성 및 유기성 액체 폐기물

고체 폐기물에 비해 부피가 적으며, 일반적으로 재처리 플루토늄 톤 당 5 ~ 10 m³/t 정도 발생한다. 주로 폐액 회수, 제염 작업, 분석 과정에서 발생하는데 플루토늄의 함유량은 대개 1 g/m³ 이하이며 화학적 조성이 아주 다양하다.

MOX 연료 제조 시설에서 발생하는 방사성폐기물에 관한 더 자세한 자료를 표 2.3.2.3에 요약하여 나타내었다.

표 2.3.2.3. MOX 연료 제조 시설에서 발생하는 알파폐기물 (1,000kg 플루토늄 취급시)

방사능 준위	고체폐기물								
	연소성			비연소성					
	(m')	(g Pu) (g Pu/m')		압축성			비압축성		
		(m')	(g Pu)	(g Pu/m')	(m')	(g Pu)	(g Pu/m')	(m')	(g Pu)
저준위	110	0	0	3	0	0	1.4	0	0
고준위	45	300	7	1.5	10	7	0.3	2	7
	16	600	40	1	35	35	0.2	5	25
	2	1000	110	1.5	150	100	0.1	7	70
	5	1180	235	0.25	60	240	-	-	-
	3	1670	560	0.2	120	600	0.03	14	450
	0.3	450	1500	-	-	-	-	-	-
	0.25	600	2400	-	-	-	-	-	-
	0.25	2370	9400	-	-	-	-	-	-
	액체폐기물								
	액체			소각성 유체					
	(m')	(g Pu)		(m')	(g Pu)		(m')	(g Pu)	
저준위	2	0		0.3	0				
고준위	5 ~ 10	3 ~ 6		0.2	2				

다. 원자력 시설 해체 폐기물

수명이 다한 원자력 시설의 해체에서 발생하는 폐기물 양은 해당 시설에 대한 제염 및 해체(D&D, Decontamination & Decommissioning) 작업을 어떤 방식으로 수행하였는가에 좌우된다. 시설 유지와 감독을 받아 수행한 제염 및 해체 공정에서 폐기물 발생이 가장 적고, 발생 폐기물의 재사용에 제한을 받지 않는 제염 및 해체 공정에서 폐기물 발생이 가장 많다. 원자력 시설의 제염 및 해체에 대한 수준을 결정하는 것은 사회/정

치적, 환경적, 경제적 그리고 기술적 요인에 바탕을 두고 결정하게 되며, 기준은 각각의 개별 설비에 따라 적용되어야 한다.

알파 방사성폐기물의 발생량은 시설 해체 방식에 의해 달라진다. 미국에서 20개의 설비를 발생 폐기물의 재사용을 위한 제한을 두지 않고 해체하였을 때 2,000 m³의 알파 방사성폐기물을 발생시켰고, 그 중 2% 정도는 천층처분보다는 더 엄격한 처분 요건을 적용하여야 하는 폐기물이었다. 대부분의 방사성폐기물은 오염된 토양과 해체된 건물의 조각들이었으며, 원자로 해체 시 발생된 알파 방사성폐기물의 양은 거의 사용된 핵연료의 성분과 제염 및 해체 작업 방식에 따라 좌우되었다.

라. 사용후핵연료 건식 재활용 공정 폐기물

AIROX 공정 폐기물

미국 INEL에서는 1992년 경수로 사용후핵연료를 건식 처리하여 다시 경수로 핵연료로 재순환시키는 연구를 수행하였다. 이 건식 처리 공정을 AIROX (Atomics International Reduction Oxidation) 공정이라고 하였으며, 이 공정의 주된 장점 중의 하나는 후행 핵연료주기 상의 방사성폐기물 양의 감축 효과를 들 수 있다. 고준위폐기물은 재순환 연료 속에 잔류되고 주로 중저준위급 폐기물(사용후핵연료 구조폐기물, 피복관, 배기체 등)만 제거되므로 전체적으로 처분장에 보내어지는 고준위폐기물의 양은 상대적으로 적을 것이다. INEL의 분석에 의하면 AIROX에 의한 재순환으로 미국의 고준위폐기물은 약 30% 정도 감축할 수 있을 것으로 보고있다. AIROX 공정 발생 폐기물의 주종은 피복관 및 구조 폐기물로서 연료 톤당(MTHM) 약 0.29MT 정도로서 만약 이 폐기물의 회수 재활용이 이루어진다면 처분되는 폐기물은 반 이하로 감축될 것이라 한다. AIROX 발생 폐기물의 양 및 관리 방법은 표 2.3.2.4와 같다.

고준위폐기물 처분장의 가상 피폭율(hypothetical population dose)의

표 2.3.2.4. AIROX 공정 발생 방사성 폐기물의 양 및 관리 방법

발생 종류 구분	기본 가정	처 리 방 법	AIROX 폐기물 발생량		
			연료 톤당	500T/Y공장	
피복관/구조 폐기물	UO ₂ 는 전량 회수 순환	녹여서 ingot화 ※금속 재생에 의한 재활 용은 가능성 타진 중	0.29 MT (0.045 m ³)	145 MT (22.5 m ³)	
폐 기 체	휘발성 (H ³ , Kr, Xe, I, C 등)	전량 제거	50 l 용기에 포집 저장 (34 atm, 60 ℃)	0.66 cylinder (33 l)	33 cylinder
	준휘발성 (Cs, Ru, Tl, Cd, In)	• Cs ^{134, 137} 과 Ru ¹⁰⁶ 는 90% 제거 • Tl, Cd, In는 배소단계에서 75% 제거	유리화하여 0.63m ³ 용기에 포장 (2.7 g/cc) ※열량 한계: 5200 Watt	0.1 MT (0.038 m ³) = 0.061 canister	30.5 canister
	고준위 (Iodine)	전량 제거	Ag-zeolite에 흡착 회수 저장 (0.18 g/l) ※미래 소멸 처리	1.23 l (221 g)	0.6 m ³
	고준위 (H ³ , C ¹⁴)	전량 제거	세멘트(+BaCO ₃) 고화 0.21m ³ drum 저장	0.9 m ³	500 drum
운영 폐기물 (고체)	걸레, 슬러지, 재 등	콘크리트 고화	1.89m ³ (9 drums)	4500 drum	

99.9%를 차지하는 I¹²⁹와 Tc⁹⁹를 AIROX 공정에서 포집하여 소멸처리 (partitioning and transmutation)한다면 처분장의 가상 피폭율을 50% 감축할 수 있다는 계산이 나온다. 즉 가상 피폭율의 43%를 차지하는 I¹²⁹를 미래에 개발될 소멸처리 기술로 처리하고, Tc⁹⁹는 AIROX 연료를 3번 순환하는 경우 33 MWd/kg의 연소도가 99 MWd/kg로 증가되면서 발생량의 약 14% 감소 효과를 기대할 수 있다고 보는 것이다.

향후 AIROX 공정의 발생 폐기물의 관리와 관련하여 사용후핵연료의 피복관 구조 폐기물의 재활용 문제와, Kr⁸⁵ 및 I¹²⁹의 처리/처분 문제는 숙제로 남아 있다. 또한 AIROX 연료는 고도의 연소율로 기존 연료보다 비출력이 높으므로 사용후핵연료의 붕괴열이 비순환 경우보다 많은 사실이 처분장 설계에 고려되어야 한다.

러시아 RIAR 시설의 공정 폐기물

건식충진법에 의한 사용후핵연료를 회수하는 시설인 러시아의 RIAR 시설에서 발생하는 방사성폐기물 종류 및 발생량은 년 1톤 규모의 사용후 핵연료 처리를 기준으로 하였을 때 다음의 표 2.3.2.5와 같다.

표 2.3.2.5. 러시아 RIAR 시설의 폐기물 발생량

고체폐기물				
종 류	폐기물량 (kg/yr)	비 율	핵물질 함량 (g/kg)	
			Pu	U
• 폐 salt	200	0.2	0.5	3
• 불순물	13	0.013	2.0	8
• Pyrographite	200	0.2	0.4	1.6
• 장치류	700	0.7	0.2	0.8
• Filter	130	0.13	0.7	1.5
• 폐걸레	20	0.02	3.3	40
액체폐기물				
종 류	폐액량 (m ³ /yr)	방사능 (ci/l)	핵물질 함량 (g/kg)	
			Pu	U
• 폐기체포집용액	200	3.1 ⁽⁻⁶⁾ ~1.15 ⁽⁵⁾	0.05	0.15
• 제염폐액	1200	8.7 ⁽⁻⁹⁾ ~37 ⁽²⁾	1.4 ⁽⁻⁴⁾ ~1.6 ⁽⁻³⁾	4.2 ⁽⁻⁴⁾ ~4.8 ⁽⁻³⁾
기체폐기물				
종 류	폐기량 (m ³ /yr)	방사능 (Ci/l)		
		평 균		최 대
• 폐기체 (포집후)	2400	(-16)~3.7 ⁽⁻⁶⁾		(-12)~3.7 ⁽⁻⁹⁾
• 기타	1000	5 ⁽⁻¹⁰⁾ ~18.5		(-9)~37

※ () 숫자는 10의 몇승을 의미

마. 기타 발생 폐기물

이 외의 많은 원자력 관련 산업 및 연구개발 활동에 따라 알파 방사성폐기물의 발생량에 변화가 상당히 있을 수 있다. 예를 들어, 핵연료주기 R&D 프로그램, 원자로 운영, 그리고 방사성 동위원소 열 발전기, 보조 조정자, 이온화 연기검출기와 같은 방사선원의 이용 등과 밀접한 관계에 있다. 고체 폐기물은 공기 여과기, 폐의류, 작업복, 고무장갑 그리고 오염된 장비와 도구 등이다. 이러한 폐기물 중 가장 많은 부피를 차지하는 것은 연소성 물질, 금속, 폐기물 처리 화학제이다. 대부분의 폐기물은 일정한 폐기물 포장에 의해 직접 차폐할 수 있으나, 5% 정도는 차폐나 원격조작이 요구될 정도의 베타, 감마 방사선 또는 중성자를 방출하는 폐기물이다.

3. 국내 핵연료주기 방사성폐기물 산정

한국원자력연구소에서 수행되고 있는 핵연료주기 기술개발 분야와 관련하여 발생이 예상되는 각종 방사성폐기물은 해당 기술개발 분야 각각의 특성에 따라 여러 가지 형태 및 특성을 지니게 될 것이다. 관련 연구개발 수행 기간 및 성공적인 기술개발 이후의 각각의 공정 및 시설로부터 발생될 각종 방사성폐기물을 그 특성별로 분류해 보면 그림 2.3.3.1과 같이 나타낼 수 있다. 또한 이와 같이 분류된 각각의 방사성폐기물 처리에 적용할 수 있는 처리 공정 및 그의 연계성은 그림 2.3.3.2와 같이 개략적으로 표시할 수 있다.

가압형경수로에서 연소된 사용후핵연료에는 중수로의 연료로 이용하기에 충분한 양의 핵분열성 물질이 함유되어 있다. 이 양은 사용후핵연료의 연소도에 따라 차이가 있으나, 대체적으로 30 ~ 40 GWD/MTU의 연소도에서 1.1 ~ 1.3 wt% 정도의 핵분열성 물질을 함유하고 있다. 이 함량은 천연 우라늄의 U^{235} 의 함량인 0.7 wt%보다 상당히 많은 양이므로 적절한 공정을 거쳐 회수하면 충분히 재활용이 가능하다.

이와 같은 경·중수로 연계 핵연료주기 기술 개념과 유사한 기술은 미국에서도 1960년대 및 1970년대에 걸쳐서 실험실 규모로 연구개발이 수행된 바 있다. 한국과 캐나다의 공동 연구로서 “TANDEM 핵연료주기 기술

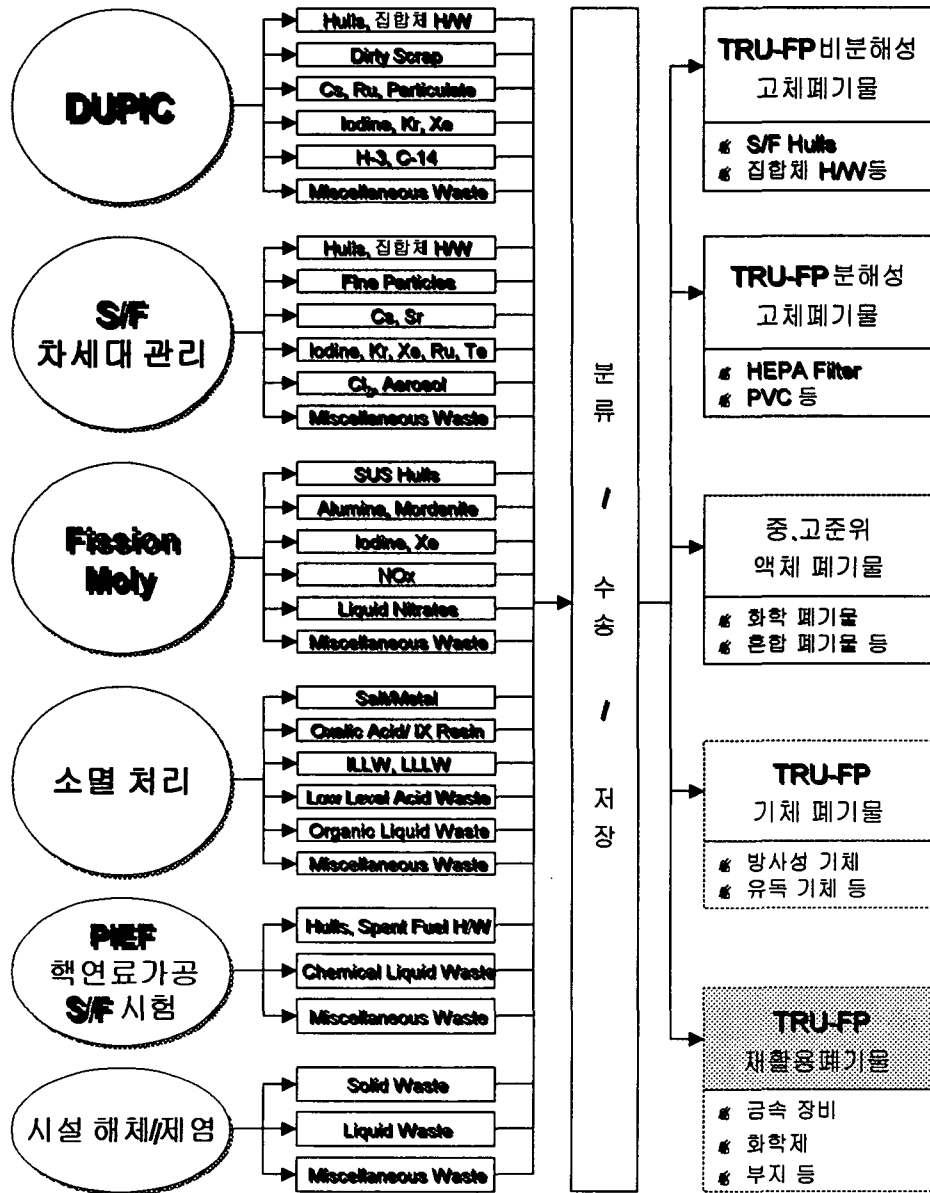


그림 2.3.3.1 국내 핵연료주기 연구개발로부터 발생이 예상되는 폐기물

개발” 과제 역시 1983년 1월부터 1984년 6월까지 수행되었으며, 그 기술의

타당성과 아울러 비순환 경수로 핵연료주기에 비해 우라늄 소요량을 약 40% 절감할 수 있는 것으로 나타났으나, 그 이후의 세부적인 기술적 실증 연구는 국제적인 여건에 의해 중단되었었다.

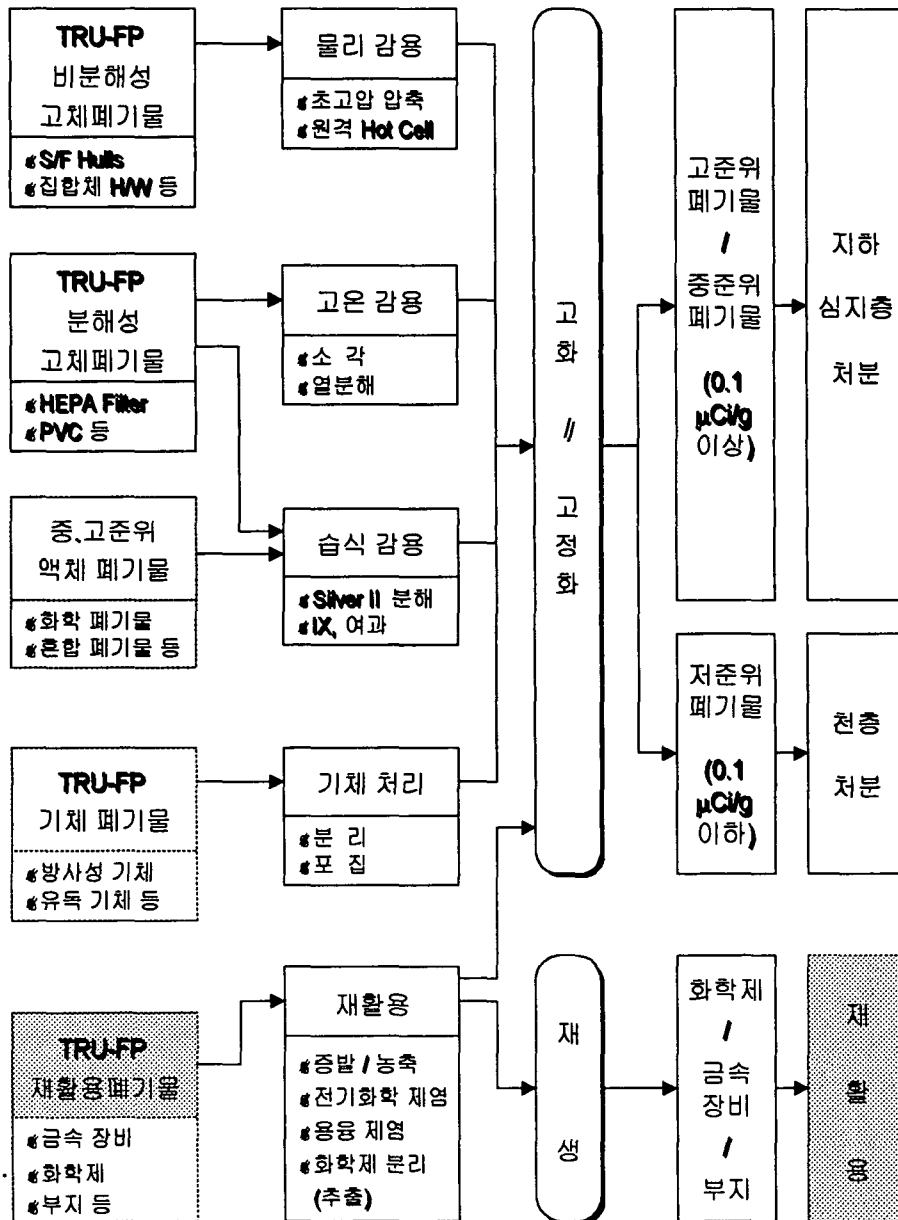


그림 2.3.3.2. 국내 핵연료주기 발생 예상 폐기물의 처리 공정도

DUPIC 핵연료 제조 공정으로부터 발생하는 폐기물은 고체 폐기물과 기체 폐기물로 대별할 수 있다. 고체 방사성폐기물로는 가압형경수로 사용 후핵연료 집합체를 구성하고 있는 구조물과 핵연료 피복관이 그 주를 이루고 있다. 또한, 기체 방사성폐기물로는 휘발성 핵종인 H-3, C-14, Kr-85, I-129 등과, 준휘발성 방사성 핵종인 루테튬과 세슘 등이다.

사용후핵연료, DUPIC 연료, 그리고 DUPIC 시설의 기준 자료에 근거하여 각 공정별로 발생할 것으로 분석된 방사성폐기물의 종류별 발생량 및 이에 대한 처리 방법을 표 2.3.3.1에 나타내었다. DUPIC 공정은 건식 핵연료주기 공정으로서 액체폐기물은 거의 발생되지 않으며, 고체폐기물과 기체폐기물이 거의 주류를 이루고 있다. 탈피복 공정을 거쳐 발생하는 피복관 폐기물의 특성도 재처리에서 발생하는 피복관과는 특성이 상이할 것으로 생각된다. 이와 같이 핵연료주기 폐기물은 각 핵연료주기의 특성에 따라 발생 폐기물의 특성 또한 상당히 상이하야 관련 폐기물 관리 기술에 관한 연구개발을 동시에 수행하여야 한다.

표 2.3.3.1. DUPIC 연료 제조 공정 폐기물 종류 및 발생량

(400 tU/yr 시설 용량 기준)

분류	준위	형태	처분 포장 용적	비 고
고 체	고준위	Dirty Scraps	7.7 m ³	유리고화체
	중준위	집합체 H/W	35.2 m ³	압축 감용
		피복관	30.4 m ³	시멘트고화체
	저준위	기타 폐기물	76.5 m ³	시멘트고화체
기 체	고준위	Cs, Ru, 분진	32.3 m ³	유리고화체
	중준위	요오드	0.492 m ³	은 침착 제올라이트
		Kr, Xe	264 용기	0.05m ³ 압축용기
	저준위	H-3, C-14	440 드럼	200 l 시멘트드럼

4. 고체폐기물 감용 기술 현황

고체 폐기물의 처리에 대한 접근 방법은 나라마다 다르지만, 목표는 기본적으로 같다. 즉 폐기물의 고화, 저장 또는 처분에 대비하는 것이다. 이 목표를 달성하기 위해 처리 공정을 통하여 취급 및 포장이 용이하거나, 처분 기준에 부합하도록 물리적 또는 화학적 특성을 변화시키고자 하는 것이다. 또한 대부분의 경우에 경제적인 측면을 충분히 고려하여 처리 공정을 적용하고 있다.

고체 폐기물의 관리를 위한 여러 기술적 방법을 검토함에 있어, 각각의 처리 단계에 대해 여러 가지 방안들을 선택할 수 있다. 전체 폐기물 관리 계통은 원하는 바의 목표를 이루기 위해 여러 단계로 구성할 수 있다. 따라서 본 절에서는 일단 총체적인 폐기물 관리 전략에 이용할 수 있는

개별적인 처리 단계를 기술하고, 이를 기반으로 향후 우리의 핵연료주기 폐기물로 발생할 것으로 예상되는 고체폐기물에 대한 최적의 공정 시스템을 도출하고자 한다.

고체폐기물에 대한 최신의 감용 기술로서 폐기물 최소화를 위해 적용이 가능한 고체폐기물 처리 기술은 다음과 같다.

○ 용융 및 소결 공정

- 종래의 금속 용융
- electroslag 용융
- 비금속 폐기물 용융
- 플라스틱 사출성형 (extrusion)
- 플라즈마 용융
- 초단파 용융

○ 화학적, 생물학적 및 광화학적 처리 공정

- 화학적 산화제(oxidant) 공정
- 습식 공기 산화
- 초임계 물 산화
- 촉매 습식 산화
- 생물학적 처리

○ 장치와 부품의 제염

- 기계적인 방법
- 물기 제거(swabbing), 세척, 문지름 및 솔질
- 물 및 유체의 분사
- blasting 기술
- 화학약품 겔을 이용한 표면 제염
- 거품을 이용한 표면 제염

표 2.3.4.1. 고체 알파폐기물 처리 공정 요약

	제 염			크기 감소		압축	연 소		용 용
	세척	화학적	기계적	해체	절단		소각	산침지	
공정 자료									
현황									
- 연구개발	x							x	x
- 실증 시설	x						x	x	x
- 산업		x	x	x	x	x	x		
상업적 유용성	no	yes	yes	yes	yes	yes	yes	no	no
운전성	T	G/E	G/E	E	G	E	P/G	T	T
감용 효과	N	N	N	N	N	G	E	N/P	G
응용 분야									
연소성 고체									
- 저준위알파					x	x	x		
- 고준위알파	x	x			x	x	x	x	
비연소성 고체									x
- 금속		x	x			x			
- 기타		x	x			x			
대형 폐기물		x	x	x		x			

- 전기화학적 방법
- 순환 고리 (circulating loops)
- 프레온 이용법
- 초음파 세척

핵연료주기 특정 공정 분야에 대해 특성에 따른 분류를 하고, 분류된 공정 분야를 폐기물 처리에 있어 어떤 식으로 순차적으로 적용할 것인가 하는 노력을 오랫동안 계속하여 왔다. 그러나 공정에 따라 분류를 달리 할 수도 있으며, 또한 그 적용 순서도 변경될 수 있다. 예를 들면, 제염 공정은 크기 축소 공정 전이나 혹은 후에 모두 적용될 수 있으며, 이는 처리,

저장 또는 처분을 위해 선택된 공정과 여기에 이어지는 일련의 후속 공정 체계가 어떤 식으로 구성되는가에 따른다.

엄격하게 물리적 의미에서 처리 공정으로 고려할 수 있는 것은 아니지만, 측정과 분류, 제염 및 크기 감소 공정도 처리 공정으로 포함되어 왔다. 이것은 이 공정들이 핵 임계 제어, 처리 경로 및 공정 분리에 중요하며 저장과 처분의 기준으로서도 중요하기 때문이다. 그러므로 고체 폐기물 처리에서 고려할 수 있는 주요 공정은 다음과 같다: 폐기물의 확인과 분리를 위한 측정과 분류; 폐기물의 표면으로부터 핵종을 제거하기 위한 제염; 물리적 크기 변화를 위한 크기 감소(부피 감소가 일어날 수도 일어나지 않을 수도 있다); 부피 감소를 위한 압축; 화학적 형태를 바꾸어 감용을 하는 연소; 그리고 물리적 형태를 바꾸고 어떤 경우에는 제염에까지 영향을 주는 용융.

표 2.3.4.1에 고체 알파폐기물에 대한 처리 공정을 요약하여 기술하였고, 공정 개발 및 적용 현황, 응용 분야에 대한 관련 자료 및 기준 처리 방법을 반영하여 작성하였다.

가. 감용 전처리 기술

(1) 측정

대부분의 폐기물 관리 전략에 있어 필수적인 요소는 포장 폐기물의 핵종 함량을 측정하는 것이다. 측정은 대부분의 폐기물이 비균질성이고 표본 시료와 일치하지 않기 때문에 비파괴분석(NDA) 기술을 이용한다. 측정의 목적은 핵임계 제어, 물질 계량, 방사선 방어 및 일련의 처리, 저장 또는 처분을 위한 경로를 제공하고자 하는 것이다.

알파 고체폐기물 처리 분야에서 핵임계 제어를 위한 측정은 주로 후속 처리 공정에서의 핵임계 제한치에 부합하는가를 확인하기 위해 적용한다. 이것은 핵임계 안전성을 보장하는 기하학적 형태로 설계되지 않았으면

서도 많은 양의 플루토늄이 인입되는 공정에 있어서는 가장 중요한 사항이다. 그러므로 이런 경우에는 측정과 관리 수단으로 책임계를 통제하여야 한다.

물질 계량을 위한 측정은 대개 단위 공정이나 시설 운영에서 핵분열 물질 수지를 확인하기 위하여 적용한다. 그러나 제도상, 규정상의 요구에 의해 적용할 수도 있다.

또한 방사선 방호를 위한 측정은 폐기물을 취급하고 처리하는 동안 작업자를 이온화 방사선으로부터 보호하기 위하여 적용한다. 인간과 자연 환경에 대한 생물학적 안전성을 확인하기 위하여 표면 오염을 측정하는 것도 고려할 수 있다.

일련의 처리 공정, 저장 또는 처분을 위한 경로 설정을 위해 폐기물 수납으로부터 최종 산물에 이르기까지 어느 처리 단계에서건 측정 기술을 적용할 수 있다. 경로 설정이란 폐기물을 방사성핵종을 회수하기 위해 처리를 할 것인지, 어떤 기준에 부합하도록 처리할 것인지 결정하거나, 처분 경로, 예를 들어 천층 처분 또는 심지층 처분 등을 선택하는 것을 뜻한다.

측정 방법을 선택하는 데 있어서 고려해야 할 요소로는 방사성핵종 농도(상한선/하한선), 동위원소 구성, 방사능 준위(폐기물 포장에서 나오는 β , γ , n 및 자연방사능), 폐기물 밀도, 폐기물의 물리적 형태 그리고 방사능 붕괴 등이 있다. 일반적으로 비파괴분석은 Pu, U²³⁵ 그리고 Am²⁴¹로부터 발생하는 감마방사선과 중성자의 검출에 근거를 두고 있다. 이러한 기술을 '수동적 (passive)' 또는 '능동적 (active)'이라 부르며, 별개로 사용하거나 같은 측정 시스템에 통합하여 사용할 수 있다.

수동적 측정 기술은 감마선이나 중성자를 측정한다. 수동적 측정에서 감마선 검출은 어느 특정 동위원소의 특징인 특정 감마 에너지 준위를 선정하여 (예를 들어 Pu²³⁹, 414 keV 감마선) 이 감마선을 측정한다. 신뢰할 수 있는 측정 결과를 위해서는 분해능이 우수한 감마선 분광계가 필요하다. 이 기술은 저밀도 폐기물에서 사용할 수 있으며, 동위원소 조성을 알

필요가 없을 때 사용한다. 전형적인 고순도 게르마늄(HPGe) 시스템을 그림 2.3.4.1.에 개략적으로 나타내었으며, 이것은 분석 결과를 향상시키기 위해 전송 선원 측정을 이용하는 분할 감마 주사 (SGS; Segmented Gamma Scanner) 시스템이다.

수동적 측정을 위한 중성자 계수는 자발적인 핵분열과 (α , n) 반응으로부터 나오는 중성자 검출하는 것이다. 여기에 사용되는 측정 기기는 중성자를 검출하며 일반적으로 검출기에서 발생하는 펄스의 시간 상관 분석 기술을 응용한다. 이 분석 기술은 주로 Am^{241} 또는 Pu^{238} 로부터 발생하는 (α , n) 반응과 주로 Pu^{240} 에 의한 자발적인 핵분열 반응을 분리해 낼 수 있다.

능동적 비파괴분석은 좀더 복잡한 기술로서 대개 극히 낮은 준위의 방사능 검출이 요구되는 곳에 적용한다. 일반적으로 이 기술은 폐기물을 저장할 것인지 저준위 폐기물 처분을 할 것인지 하는 처리 경로 설정에 필요하다. 측정 기기의 구성은 외부의 중성자원으로 폐기물 내의 핵종을 조사하는 것과 밀접한 관계가 있다. 모든 핵분열성 물질로부터 유도 핵분

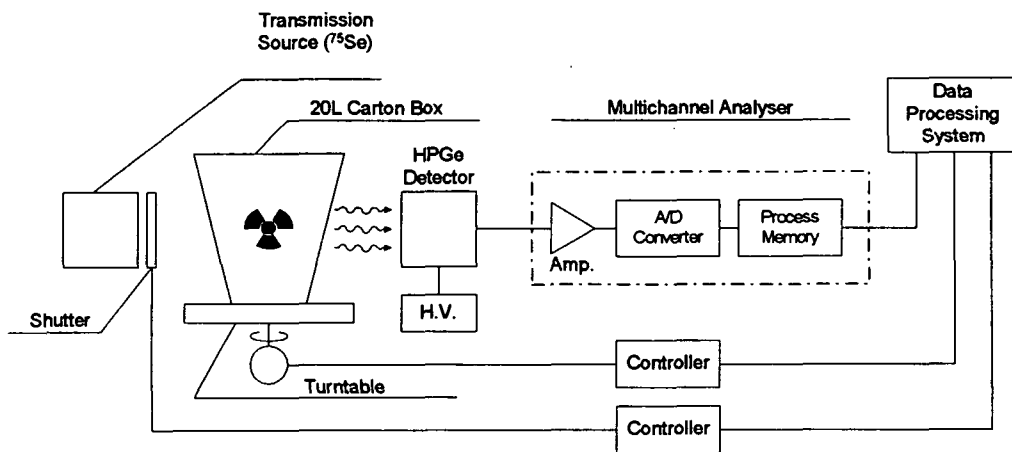


그림 2.3.4.1. 분할 감마선 주사 시스템의 개략도

열 신호를 얻어낼 수 있다. 중성자 검출기로는 He^3 또는 Be^3 을 완충 매체 (예를 들어 흑연)로 싸고 있는 계수기를 사용한다.

미국 로스알라모스 국립 연구소(LANL)에서는 수동 중성자 측정 및 펄스형 능동 중성자 측정을 동시에 수행하는 장비를 개발하여 왔다. 이 장비는 200ℓ 드럼에 들어 있는 핵종으로부터 발생하는 저준위의 방사능을 측정하기 위해 사용되며, 자발적 중성자 방출 핵종과 핵분열성 초우란 동위원소를 확인하고 정량화 한다. 이 장비를 사용하면 몇 개의 초우란 동위원소를 0.37 kBq/g 수준이나 그 이하에서도 감도가 좋은 조건으로 측정할 수 있다. 이 장비는 아주 다양한 폐기물 기반 물질에 대해 사용할 수 있으며 몇 가지 이런 형태의 장비를 미국 에너지성 산하의 시설에서 운영하고 있다.

(2) 분류

분류란 필수적인 전처리 단계로서 후속의 처리 공정, 저장 또는 처분을 위해 여러 종류의 폐기물 성분을 분리하는 것이다. 또한 분류는 새로운 처분 기준과 특정한 폐기물 형태에 대해 다양한 폐기물 처리 방법을 적용할 수 있기 때문에 더욱더 그 중요성이 부각되어 왔다.

폐기물을 발생 장소에서 사전에 분류하거나 중앙 집중식 폐기물 처리 시설에서 분류할 수도 있다. 어느 경우에서건 여러 방법으로 폐기물을 분리할 수 있는데, 예를 들면 비연소성 물질과 연소성 물질을 분리함과 동시에 크기나 형태별로 분리하고, 또는 좀더 세분화된 부류로 분리하여 염소성과 비염소성 연소성 물질, 경금속과 중금속, 유리, 필터, 장갑 등등으로 분리할 수 있다. 분류는 또한 화학적 악티나이드 원소, 동위원소 구성 또는 농도, 그리고 방사능 준위에 따라 분리하기도 한다.

염소성과 비염소성 폐기물로 연소성 물질을 분리하는 것은 대개 소각 처리 방법을 채택하면서도 소각로 구성 물질이 배기체 생성물에 잘 견딜 수 있는 물질로 구성되어 있지 않는 경우이다. 장갑은 때때로 소각로 라이

닝에 영향을 줄 수도 있는 납을 함유하고 있기 때문에 다른 폐기물과 별도로 구분하기도 한다. 경금속과 중금속은 압축하거나, 크기를 줄이거나, 제염하거나, 용융시키는데, 이는 감용, 포장 및 선택적 처분 시스템으로의 경로 설정을 효율적으로 수행하기 위한 방법이다. 우리는 대개 다른 폐기물과 따로 분류하는데, 이는 처리 절차 때문이 아니라 일상적인 취급에 있어 내포하고 있는 위험성 때문이다.

화학적 폐기물의 분류는 규제 요건에 부합되어야 하며 차후의 처리 절차에 연계성을 가지고 있어야 한다. 현재 몇몇 나라에서 발생하고 있는 문제는 알파폐기물과 혼합된 독성 화학물질을 처분해야 하는 것이다. 이런 경우에 분리의 절차를 의무적으로 수행하여야 한다.

악티나이드 농도에 따른 분류는 대개 회수, 처리와 저장, 또는 처분을 위해 수행한다. 크기나 형태와 같은 다른 분류 요소는 폐기물을 처리 단위 공정이나 처분 용기에 넣을 때 고려하여야 할 요소임이 분명하다.

실제 분류 공정은 수동 접촉 방법 또는 수동 원격 취급 방법으로 할 수도 있고, 자동화된 기계를 이용하는 방법으로도 할 수 있다. 좀더 세밀한 분리를 위하여 직접적인 시각 검사 방법이나 엑스선 사진술을 이용할 수 있으며, 또는 다른 계측 수단을 이용할 수도 있다.

분류에 대해 전체적으로 다시 한번 요약하면, 분류 공정을 선택할 때에는 폐기물 형태, 부피, 방사선 준위, 화학적 친화성 그리고 차후의 취급 및 처리 공정을 세밀히 고려하여야 한다. 또한 포장과 수송에 관련되는 인자를 포함하고 있는 처분 요건에 대한 규제 기준에도 관심을 기울여야 한다. 그런 분석으로 하여 개선된 총체적 폐기물 관리 기법의 확보란 목표를 달성할 수 있다.

(3) 제염

폐기물로부터 방사성 핵종을 제거하는 것은 폐기물 처리의 주요한 요소이며, 다음과 같은 목적을 위해 수행되고 있다.

- 폐기물 처리 계통으로부터 손실될 가능성이 있는 악티나이드 원소나 그 외의 원소들을 회수하고 재활용한다.
- 폐기물의 내재된 위험 요소를 경감시켜 취급을 보다 용이하게 한다.
- 좀 더 단순한 처분 경로에 적합한 폐기물이 되도록 한다. 즉, 심지층처분 대신에 천층처분을 할 수 있도록 한다.
- 핵분열성 물질의 양을 줄임으로써 핵임계 제어를 용이하게 한다.

어떤 처리를 한다 할지라도 모든 요구 조건에 완벽하게 맞출 수는 없으므로 제염을 할 때에는 특정 적용 대상을 잘 고려해서 기술을 선택하여야 한다.

제염 후에는 방사성핵종은 제염 대상 물질로부터 2 차 폐기물로 전달되며 이것 또한 관리를 필요로 한다. 제염에 관해 결정할 때에는 발생한 2 차 폐기물의 처리가 어렵지 않은 기술을 선택하는 것이 중요하다.

원자력 시설의 해체와 시설 설비를 교체하거나 수리할 경우 (해체 작업 전/후) 뿐만 아니라 가연성 고체의 세척과 같은 일상적인 폐기물 발생에 대한 처리 과정에서 사용할 수 있을 것이다.

많은 제염 기술들이 글로브박스 제염과 같은 현장 제염을 위해 개발되어 온 반면에 어떤 기술들은 해체된 부품을 제염하는 것으로만 적용할 수 있을 뿐이다.

알파 방사성핵종을 함유한 폐기물에 대한 주요 제염 기법을 응용 분야, 장점 및 단점을 위주로 하여 간략히 기술하고자 한다.

세척

세척은 일반적으로 연소성 및 비연소성 물질로부터 대부분의 플루토

늄을 제거하기 위하여 사용하며, 목적하는 바에 따라 비교적 간단하거나 복잡한 작업일 수 있다. 개개의 부품을 단순히 직접 손으로 세척하는 것에서부터 원격 매니플레이터로 작동하는 정교한 세척기를 사용하는 것까지 그 적용 개념은 아주 다양하다. 세척을 위한 준비 작업은 적용 대상에 따라 다양하나, 일반적으로 폐기물과 세척 매개물과의 접촉을 최대화하기 위해 절편, 절단, 또는 저온 분쇄로 폐기물의 크기를 줄인다. 개량된 산업용 세척기와 상업적으로 구입 가능한 회분식 교반기를 사용할 수도 있다. 세척 기술은 프랑스, 독일, 영국에서 발달되어 왔다.

세척 매개체는 수용성이거나 세제와 화학약품이 조합된 다른 유기성 물질일 수도 있다. 영국 Harwell 연구소에서는 세척 용액으로 재사용이 가능한 NaOH를 사용하였다. 유기성 세척 매개체의 한 예는 프레온(Freon)으로, 이것은 낮은 비등점으로 하여 재사용이 가능하고 핵임계 제어에 있어 이점이 있다. 수용성 시약을 사용하였을 때 플루토늄의 회수 측면에서 좋은 결과를 얻었지만, 특정한 세척 매체 및 기계적 공정을 선택하는 것은 폐기물의 형태와 처리 목표에 따라 달라질 것이다.

요약하면, 세척의 이점은 간단한 기술과 장비를 사용하여 플루토늄의 회수를 효과적으로 달성할 수 있다는 것이다. 그러나 이 방법은 핵임계 제어에 불리하고, 선택된 처분 경로에 대해 인도 한계까지 제염을 해야 한다는 것, 노화된 폐기물에 대해 공정 효율이 좋지 않으며, 2차 액체 폐기물의 발생과 처리에 문제점이 있다.

화학적 제염

화학적 제염 기법이란 기반 물질 또는 기반 물질의 일부분을 덮고 있는 오염층을 용해시키기 위해, 농축 또는 희석된 화학약품이 오염된 부품과 접촉하여 일어나는 반응을 이용하는 것이다.

다음 방법은 알파 핵종을 함유한 폐기물 처리에 중점적으로 사용되고 있는 제염 방법이다.

○ 전기연마

전기연마는 금속 부품의 일부 표면 부위에 오염되어 있는 것을 제거하기 위해 인산 내에서 음극 용해 원리를 이용하는 전기화학적 공정이다. 이 공정은 큰 부품이나 파이프, 탱크의 내부를 제염하기 위하여 사용하며, 부품을 제염 매체 속에 넣어 제염하거나 현장에서 바로 이 기술을 적용하여 제염할 수도 있다. 이 기술은 미국의 Hanford 연구소에서 플루토늄과 다른 알파 방출 핵종을 표면 제염하기 위해 개발하였다. 이 제염 기술의 주요 이점은 매우 저준위 또는 심지어 검출 불가능한 방사선 준위까지 매우 빠르게 제염할 수 있다는 것이다. 다른 이점으로는 부식층을 포함하여 오염 물질과 전도성 표면의 거의 어떠한 결합에도 효과적으로 작용하며, 비교적 복잡한 형태를 가진 제염 대상물도 해체하지 않고 바로 이 기술을 적용할 수 있다는 것이다. 이 제염 기술의 주요 단점은 비금속에는 적용할 수 없으며, 페인트나 유지와 같이 비전도성 표면 물질을 제거하기 위해서는 전처리가 필요하다는 것이다. 또한, 이 공정으로부터 염 함량이 높은 액체폐기물의 발생한다는 것도 단점의 하나이다. 이 방법은 노동집약적인 면이 강하며, 따라서 작업종사자의 방사선 조사를 최소화하기 위해 원격조작이 필요할 것이다.

○ 화학제 분사 (chemical flushing)

벨기에에 있는 Eurochemic 재처리 시설에서 스테인레스강 파이프 계통을 제염하기 위하여 약 3M의 질산과 과망간산칼륨을 사용하였다. 플루토늄과 우라늄의 침전물 그리고 핵분열 생성물의 제염계수(DFs)는 10 내지 50 정도였다. 화학제 분사 공정의 운전 온도는 70°C 정도까지로 그리 높지 않은 온도였다. 과산화수산화염(oxalate peroxide)은 UO₂ 용해와 금속 제염을 동시에 수행하기 위하여 사용되었으며, 약 80°C의 온도에서 20의 제염계수 값을 얻

을 수 있다. 제염 계획을 수립함에 있어 다단계 공정과 합성 제염제가 필요하다고 생각될 때에는, 2차 액체 폐기물의 부피 및 처리 공정의 복잡성을 모두 고려하여 계획을 세워야 한다.

○ 초음파 제염

변환기에서 발생되어 화학 용매로 전달된 고주파 기계적 진동은 공동화 현상(cavitation)을 일으켜 국부적인 제염 효과를 상승시킨다. 초음파 제염은 탱크 속에서 이루어지기 때문에, 크기의 제한을 받는다. 따라서, 보통 이 기술을 적용할 수 있는 부품은 공구류, 작은 장비, 펌프와 밸브와 같은 것들이다. 시설에서의 경험에 비추어 보면, 적절히 사용할 경우 초음파 제염 기술은 효과적이며, 작업종사자에 대한 방사선 피폭을 줄일 수 있고, 비용 면에서 유리하며, 2차 폐기물 발생도 거의 없다. 그러나 이 제염 방법은 유리된 표면 오염에서만 그 효과를 발휘할 수 있다.

기계적 제염

기계적 표면 세척 방법으로는 아주 여러 가지 방법이 있다. 이 기술은 기존의 진공 청소, 손에 의한 닦기와 문지르기, 고압 물 분사와 연마소제를 이용한 제염 방법 등이다.

○ 초음파 (진동) 기술

알파폐기물에 대한 특유의 제염 방법은 미국의 Hanford에서 개발한 진동 마감 기술이다. 이 기술은 유리되어 덮여 있는 표면 오염을 제거하기 위해 세라믹이나 금속 매체를 빠르게 진동시켜 얻는 연마 작용을 이용한다. 제거된 물질은 세척 용액으로 제거한다. 진동제염은 클로브박스의 장갑과 플라스틱 또는 유리창과 같은 것들에 오염된 초우란 원소를 제염하는데 유용하다. 진동 제염의 장점은 시스템을 원격 자동화하여 조작할 수 있으며, 노동집약적이지 않고, 에폭시 페인트를 제외하고는 전처리가 필요하지 않다는 것이

다. 다양한 물질, 크기, 형태를 제염할 수 있고, 아주 소량의 2차 폐기물만이 발생된다.

단점은 본 기술을 응용하여 제염할 수 있는 부품이나 장치의 최대 크기가 약 200 내지 300mm로 제한된다는 것이다. 진동 마감은 공구류와 다량의 작은 품목들에 대해 아주 우수한 제염 기법이지만, 더 큰 품목들은 해체나 절단을 하여 제염하여야 한다.

○ 고압 물 분사

큰 규모의 고압 물 분사 응용 실험은 벨기에의 Belgoprocess에서 중준위 액체폐기물 저장용기에 대한 제염이었다. 비슷한 실험이 미국의 Mound Facility에서 Pu^{238} 로 오염된 실험실을 제염하기 위하여 수행되었다.

나. 기계적 감용 기술

크기 축소, 또는 실질적으로 금속과 다른 폐기물을 절단하면 수송이나 처분을 위한 차후의 공정이나 포장을 쉽게 할 수 있다. 그러나 이 방법을 적용하면 반드시 부피가 줄어드는 것은 아니다.

파이프나 용기와 같은 오염된 큰 품목을 해체하는 것은 원자력 시설 해체에 있어서 아주 중요한 과정이다. 위에서 언급하였듯이, 어떤 제염 기술을 효과적으로 적용하기 위해서는 제염 공정에서 요구하고 있는 실제 크기에 관한 제약에 부합하도록 하는 크기 축소 공정을 필요로 한다. 크기 축소는 글로브박스를 폐기하고자 할 때 수송 및 처분 부피를 감소시키기 위해 흔히 적용한다.

연소성 폐기물과 같은 큰 자재를 절편하여 크기를 축소시키면 폐기물의 표면적을 높여 연소가 잘 되도록 하며, 공정으로 인입되는 물질의 균질성을 향상시킨다. 균질성 향상은 폐기물을 직접 고정화할 때도 중요한 사항이다.

알파폐기물의 크기 축소를 위해 현재 사용중인 기술은 주로 기계적

절단 기술, 열적 절단 기술, 그리고 절편 기술 등이 있다.

(1) 절단 및 전단 (sawing and cutting)

절단(sawing) 및 전단(cutting) 기술은 보통 금속 및 플라스틱 부품의 크기를 축소시키기 위하여 사용된다. 이 기술은 주로 폐기물의 수송 및 처분을 위한 포장의 전처리 단계, 또는 소각 및 용융과 같은 공정의 준비 단계로써 응용된다.

금속 부품을 절단하기 위하여 톱을 사용할 때의 단점은 발열 입자가 발생되고 이는 화재 사고 위험 평가에 포함되어야 한다는 것이다. 또한, 절단 물질의 성질이나 윤활유 사용에 의하여 에어로졸이 발생되기도 한다.

절단은 적절한 먼지 제거 시설을 갖추고 건식 분위기에서 수행되거나, 혹은 수중에서 수행한다. 절단 및 전단 작업에는 보통 전통적인 공구류를 사용하는데, 예를 들면, 방전 톱(arc saw), 플라즈마 분사기(plasma jet), 레이저 토취(laser torch), 혹은 폭발성 휴즈(explosive fuse) 등이다. 또는 기계적 니블러(nibbler)가 사용되기도 한다. 이런 기술들 중 어느 기술을 이용할 것인가는 절단할 물질의 성질, 그것의 두께, 그리고 원격 작업의 필요성 등을 고려하여 결정한다. 방전 톱은 약 1 m 두께까지의 모든 금속을 절단하는데 사용할 수 있다. 이것은 원격 작업이 가능하다는 장점은 있으나 상대적인 비용 단가가 상당히 비싸다. 연강 절단에 사용되는 산소 버너와 모든 종류의 금속에 적용할 수 있는 열침(thermic lance)은 어떠한 두께의 금속이라도 절단할 수 있으며 비용이 저렴한 기술이나, 원격 작업에는 실용적이지 못한 단점이 있다.

수동형 기계 톱 (Hand held mechanical saws)

수동형이며, 이동 가능하고, 왕복 작동되는 쇠톱은 두꺼운 금속 절단에서는 비교적 느리지만, 가벼움과 기동성과 융통성 때문에 매우 유용한 도구임이 입증되어 왔다. 이런 형태의 톱은 아주 제한된 범위 내에서의 작

업 용이성과 다양한 형태로 절단이 가능함으로 해서 매우 유용하다.

기계톱의 작업 속도와 효율은 작업자의 기술, 절단될 재료의 형태, 톱날의 형태, 윤활유와 냉각제의 사용 여부 그리고 대상 물질의 견고함의 정도에 따라 매우 달라진다. 아마도 이러한 톱을 유용하게 사용하기 위해 생각할 두 가지 사항은 첫째, 톱날의 질이며, 둘째는 대상 물질의 견고성이다. 파이프나 관 또는 도관을 자를 때는 대개 여기에 고정시켜 사용할 수 있는 전기톱이 가장 효과적이다.

휴대용 띠톱 또한 매우 효과적임이 입증되어 왔다. 절단 속도와 톱날의 수명은 왕복톱에 비해 훨씬 더 우수하다. 휴대용 띠톱이 기동성이 있고 효과적이지만, 제한된 절단 깊이 때문에 큰 품목의 절단에는 사용이 곤란하다.

연마 톱 (Abrasive saws)

수동형 전동 연마 톱과 수력 연마 톱으로 절단하는 연구를 수행하여 왔다. 절단 폭이 4mm 정도까지 되며, 톱날의 마모가 상당하므로 많은 폐기물이 발생한다. 폐기물은 지저분하고 공기오염을 일으킬 수도 있는 분산도가 높은 가루 형태이며, 모서리의 모양이 날카롭다. 그러나 연마 톱의 주요 이점은 작업 대상 물체의 기하학적 형태에 비교적 영향을 받지 않으며, 절단 속도가 빠르고, 상당히 기동성이 있고, 절단면이 오염이 되지 않는다는 것이다. 전동 장치가 무겁고, 무게에 대한 힘의 비율이 너무 낮아서 글로브박스를 절단할 실제적인 도구는 못된다. 무게에 대한 힘의 비율이 높은 유압식 장치는 가벼워서 한 사람의 작업자가 쉽게 기계를 작동시킬 수 있으며, 다른 절단 기법과 연계하여 사용할 수 있는 매우 값진 공구임이 입증되었다. 4.5mm 두께의 스테인레스 강판에서 1m/min의 절단 속도를 쉽게 얻을 수 있다.

방전 톱 (Arc saws)

방전 톱은 원형의 이빨이 없는 날을 가지고 있으며, 절단할 물질과

날 사이에 높은 전류를 흘려 방전을 일으킴으로써 절단할 물체와 물리적 접촉이 없이 어떠한 전도성 금속도 절단할 수 있다. 스테인레스강에 대해 절단 속도가 1,750 cm²/min로 상당히 빠르며, 수중에서의 작업이 가능하다. 그러나 앞에서 말한 것처럼 다른 기술에 비해 비용 단가가 비싼 것이 단점이다.

유압식 전단기 (Hydraulic shear)

전단은 매우 빠른 절단 기술로써 특히 제염의 전처리에 요구되는 크기 축소 작업에 적합하다. 전단은 사실상 아무런 오염도 발생시키지 않으며, 절단 작업에서 발생된 폐기물은 진동 마감이나 전기 연마로 제염할 수 있다. 수력 전단을 위한 전력 공급 장치는 전단 시설 외부에 설치할 수 있어서 보수가 용이하다. 매우 강력하지만 비교적 적은 선단 절단부 만이 방사선 구역 내에 노출된다.

유압식 전단은 전단에 적합하도록 미리 재료를 절단할 필요가 있다. 그러나 일단 이 작업이 끝나면 대량의 재료를 빠르게 절단할 수 있으며, 금속 부품을 절단함에 있어 노동 집약적이지 않은 대표적인 방법이다.

미국 Pacific Northwest Laboratory(PNL)의 절단 시설에서 사용된 이중 절단 고정형 전단기는 폭이 23cm이고 두께가 12mm인 스테인레스강을 거의 10초 주기로 절단하는 전단 능력을 갖추고 있다. 폭이 12mm인 작은 조각들이 이중 날에 의해 절단 물체로부터 제거된다. 전단기의 나사틀과 날은 대상 물체가 각진 물체인지 평평한 물체인지에 따라 적합한 것으로 교체할 수 있다.

플라즈마 방전 (Plasma arc)

플라즈마 방전 절단 방법은 텅스텐 전극과 전도 물질 사이에 직접적인 전류 방전을 일으켜 물체를 절단하는 기술이다. 좁은 아가리(orifice)를 통해 흐르는 아르곤과 같은 기체 내에서 계속적으로 방전이 일어나게 된다. 압축된 아가리에 전류를 보내 방전을 일으키고 기체를 흘려 보냄으로

써 높은 전류 밀도와 높은 온도(10,000-24,000℃)를 얻을 수 있다. 흐르는 기체 또는 플라즈마는 양이온과 자유전자로 이루어져 있다. 플라즈마는 토취 노즐로부터 높은 속도로 방출되어 접촉 부위를 녹이고, 녹인 금속을 날려버린다. 오염을 증가시키는 입자 분산과 공기 여과 계통의 막힘을 방지하기 위해 플라즈마 토취에 대한 수정 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, 미국의 Rocky Flats 시설과 일본의 PNC에서는 아르곤과 수소 혼합물을 사용할 계획이며, 미국의 LANL에서는 물 분사로 입자가 수증기에 묻혀 제거되도록 플라즈마와 연결하여 사용하고 있다. 플라즈마 방전 공정은 모든 금속을 150 mm 정도까지 절단할 수 있다.

Laser 절단

레이저는 상업적으로 특정 범위의 재료에 대해 고온 절단용으로 사용되고 있다. 이 절단 방법은 드럼의 개봉과 큰 기기류 또는 상자(crates)의 크기를 축소시키는데 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

레이저는 플라즈마 방전과 같은 방법에 비해 몇 가지 이점이 있는데 절단면이 매우 좁아 비교적 소량의 연기, 냄새 및 부스러기를 발생시킨다는 것이다. 이 공정은 비금속 물질에 사용할 수 있으며, PVC 포장과 같은 쉽게 절단되는 물질을 절단층 아래에 심각한 영향을 주지 않고도 절단할 수 있음을 시험적 작업을 통해 밝혀내었다. 또한, 모든 기체 절단 공정에 있어 공통적인 사항으로, 반응이 일어나는 공정이 아니므로 복잡하고 시간 소모가 많은 고정체 배열이 필요하지 않다.

그러나 이러한 이로운 점과 더불어 몇 가지 불리한 점이 있다. 고출력 레이저를 사용하지 않는 한 절단할 수 있는 깊이가 다소 제한된다. 그러나 이 레이저는 광선 유도 거울의 냉각 문제를 가지고 있다. 그러나 이 거울 냉각 문제가 장치의 이동을 제한한다던가 하는 적용상의 문제점을 야기하는 것은 아니다.

절단 방법은 작은 범위 내에 금속을 용융점까지 가열하고 그것을 불

활성 기체로 제거하는 방법이다.

전형적 PCM 절단에 대한 지금까지의 모든 경험은 사실상 실험적이었으나 영국 Sellafield에 있는 British Nuclear Fuels plc(BNFL)에 의해 실제 규모의 응용이 고려 중에 있다.

유압식 웹 프레스 (Hydraulic web press)

유압식 웹 프레스는 글로브박스의 금속부위를 절단하기 위한 니블러로서 미국 PNL에서 시험하였다. 웹 프레스는 C 모양의 입구에 편치와 틀을 가지고 있는 C 모양의 공구이다. 이 공구는 통상 건설 현장에서 빔의 면에 구멍을 내는 데 사용하며 수평 편치 및 수직 편치를 할 수 있도록 움직일 수 있다.

PNL 절단 시설의 웹 프레스는 긴 코일 스프링으로 브리지 크레인에 매달려 있다. 프레스는 중력 중심에 축을 두고 있어 제 위치를 바로 잡는데 드는 노력을 최소화하며, 거의 5초 간격으로 6mm 두께의 스테인레스 강판에 지름 25mm 구멍을 낼 수 있다. 프레스는 조금씩 물어뜯는 방식으로 사용될 수도 있고, 기계적 니블러나 톱 같은 다른 절단 기술을 적용하기 전이나 후에 사용할 수도 있다.

웹 프레스는 알파로 오염된 글로브박스를 절단할 때 매우 유용한 보조 도구이다. 다른 전단 작업에서처럼 깨끗하게 절단하여 재료를 쉽게 재연할 수 있도록 한다. 그러나 절단 물체로부터 구멍이 뚫려 나오는 재료는 고속으로 웹 프레스에서 튀어나온다. 따라서, 작업자를 보호하기 위해 간단한 보호장치나 수집장치를 설치할 수도 있다. 약 135 kg의 무게에도 불구하고 웹 프레스는 기동성이 아주 좋다.

기계적 니블러 (Mechanical nibblers)

니블러는 유용한 절단 도구이지만, 대상이 편편한 표면과 완만한 외형으로 제한된다. 큰 평판을 절단할 때, 간혹 평판에 스트레스가 가해져 평판의 절단 부위가 움직이게 되어 니블러를 짝 물게 되는 경우가 발생한

다. 이때 니블러의 후진도 불가능하게 된다. 그러므로 니블러로 절단할 때는 극한 상황을 피하는 것이 현명하다.

기계적 니블러는 오염 발생을 최소화하는 펀치와 틀에 의한 절단 작업을 수행한다. 작은 니블러는 상당히 기동적이거나, 니블러의 크기가 커짐에 따라 좀더 두꺼운 물체를 절단할 수는 있지만 기동성은 떨어지게 된다.

니블러는 공압이나 전기로 동력이 공급되는 전동기에 의해 작동된다. 글로브박스를 절단하는데 2 가지 크기의 전동 니블러가 이용된다. 약간 작은 니블러로는 일반적인 알파 글로브박스 구성 물질인 4.7mm 스테인레스강을 절단할 수 있다. 많이 사용되는 니블러의 중량은 약 10kg으로 한 사람의 작업자가 비교적 쉽게 다룰 수 있으며, 대형 니블러도 사용된다. 대형 니블러는 6.3mm 스테인레스강을 절단할 수 있는 능력을 가지고 있으나, 절단 작업은 매우 완만한 외형을 따라 이루어지며 회전 반경이 상당히 커야 한다.

(2) 압착, 분쇄 및 절편 (Crushing, grinding and shredding)

압착 (Crushing)

압착 기술은 부서뜨리기가 용이한 고체, 즉 유리, 콘크리트 및 세라믹의 처리에 사용될 수 있다. 처리할 물질의 종류에 따라 블레이드 분쇄기, 해머 분쇄기, 또는 홈이 파인 톨러 분쇄기 등을 사용할 수 있다.

저온 압착(Cryogenic crushing)은 대체로 -150에서 -190℃ 정도의 온도에서 작업을 수행하는데, 글로브박스와 같은 크기가 큰 품목을 포함하여 다양한 물질에 대해 적용할 수 있다. 사용후핵연료의 재처리 공정에서 나오는 지르칼로이 피복관의 처리를 위해 이 기술을 연구해 오고 있다.

절편 (Shredding)

절편은 대개 플라스틱 자루, 금속 드럼, 그리고 판지나 나무상자에 포장할 수 있는 크기가 작은 폐기물(예를 들면, 연소성 폐기물, 유리, 제한된

두께의 금속, 연소성과 비연소성 폐기물의 분류되지 않은 혼합물)로 그 용도가 제한된다. 그 공정은 세척이나 연소에 앞서는 전처리 작업으로 사용되고, 또한 플라스틱의 고정화를 위한 사전 단계로 적용된다.

일반적으로 상업적으로 판매되는 절편 기계를 사용하면 되나, 알파 방사성 핵종에 오염된 폐기물을 위해서는 특별히 설계한 기계를 사용할 필요가 있다. 알파폐기물 절편 장치를 설계하는 기술적 요구 사항은 우수한 격납 및 공기 여과 기능을 가지고 있어야 하며, 알파 환경 작업복(bubble suit)을 입은 작업자를 위해 원격 보수 또는 접근성이 뛰어나야 한다는 것이다.

절편 장치는 대개 고정된 칼, 톱니, 혹은 해머 디스크를 갖춘 2개 또는 3개의 수평축으로 이루어져 있다. 이 축들이 서로 반대로 회전함으로써 절편 작용이 이루어진다. 절편 장치의 덮개는 폐기물 인입용 호퍼(hopper)로써 작용하며, 각각의 축은 개별적으로 전동기에 의해 돌아간다. 그림 1-17에서 절편 장치 내부의 절단용 날을 볼 수 있다.

절편 용량과 절편된 폐기물의 크기는 폐기물의 구성과 절편 장치의 특성에 따라 달라진다. 수 mm에서 수 cm 사이의 다양한 크기가 폐기물을 자를 수 있다.

금속 조각이 공급되었을 때 절편용 날이 손상되지 않도록 절편 장치는 대개 과부하 구조로 제조된다. 부하가 설정된 한계치에 이르렀을 때, 전동기는 자동으로 멈추고 순간적으로 역방향으로 돌아간다. 절단 장치에서 마찰열 발생에 의해 화재가 발생하는 것을 예방하기 위해 불활성 분위기를 유지하는 경우도 있다.

절편 장치를 작동하고 있는 많은 원자력 시설이 문헌에 보고되어 있다. 이 장치들은 주로 저준위 고체폐기물의 절편을 위한 것이다. 알파폐기물에 대한 전형적 응용 사례를 간략히 기술하면 다음과 같다.

미국 INEL의 공정 실험 실증 시설(PREPP; Process Experimental Pilot Plant)은 3.7 kBq/g 이상의 접촉 취급 알파폐기물을 WIPP로 선적하

기에 앞서 처리하기 위해 최근에 세워졌다. 가까운 시일 내에 상용 규모의 시설 운전을 계획하고 있다. 이 시설에서 폐기물의 절편은 소각에 앞선 전 처리 단계이다.

200L 드럼과 약 3 m³ 나무상자에 포장된 폐기물 덩어리와 그 내용물, 즉 연소성 물질, 금속 그리고 다른 비연소성 물질의 혼합물을 절편하기 위해 75 마력의 전동기 2대로 동력을 전달하는 대형 절편 장치를 설치하였다. 이 절편 장치는 작업 한계가 7 mm로 되어 있지만 10 mm 두께의 스테인레스 강판까지 절편할 수 있다. 절단용 날은 각각 19와 24 rev./min로 저속 회전하며, 폭이 7 cm이고 지름이 56 cm이다. 절편 장치는 포장된 폐기물을 찢어 열고 그것들을 7.6×2.5×15 cm의 아주 작은 크기로 절편한다. 평균 절편 용량은 30 m³/h이다.

절편 장치는 알파 입자가 새나가지 않도록 설계된 구역 내에 설치되어 있으며 전동기는 보수를 용이하게 하기 위해 오염되지 않는 구역에 설치하였다. 폐기물 인입 및 반출 장치는 에어록, 사슬 컨베이어, 크레인, 그리고 소각로 공급 컨베이어로 구성되어 있으며, 절편할 수 없는 품목들은

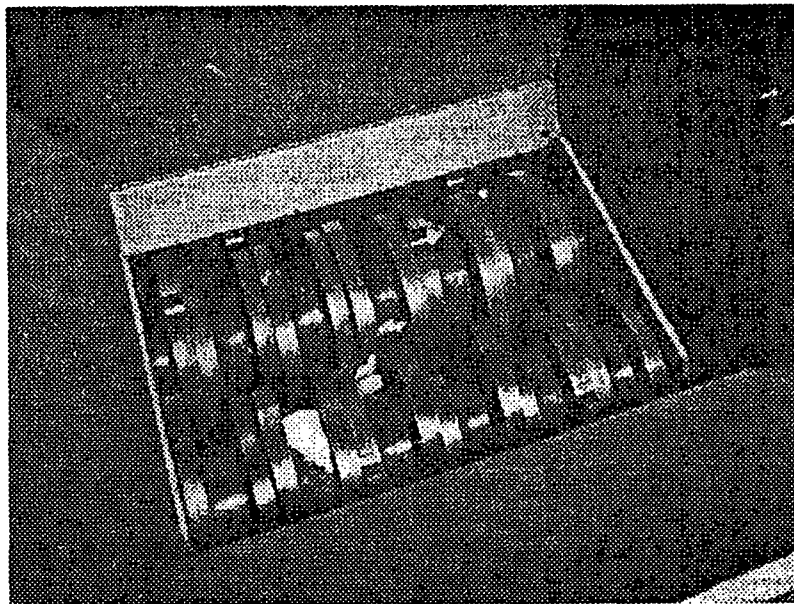


그림 2.3.4.2. 절편 장치 내부 (절단용 날)

갈고리(grapple)로 제거할 수 있도록 되어 있다. 공정 운전은 원격으로 이루어지며 절편 장치가 설치된 구역의 유리창을 통해 공정을 감시할 수 있다.

독일의 ALKEM 혼성 산화물 연료 제조 시설에서는 유기성 고체 폐기물을 시멘트로 고정화하기에 앞서 크기 축소를 위해 절편 장치를 운영하고 있다. 처리 후의 폐기물은 Pu 회수를 위해 세척한 후에 남은 잔여 플루토늄 질산염이나 플루토늄 산화물로 오염된 유기물질이나 통제 구역에서의 작업으로부터 나온 플라스틱으로 이루어져 있다. 폐기물을 5 mm 이하의 조각으로 절단했을 때 시멘트에 고정된 폐기물의 안정성과 균질성이 상당히 우수함이 입증되었다. 절편 장치는 1500rev./min의 고속으로 회전하는 3개의 날을 가지고 있으며, 약 80 kg/h의 폐기물 처리 용량을 가지고 있다.

플루토늄으로 오염된 폐기물을 위한 또 다른 전형적 절편 장치는 프랑스의 Cadarache에 설치되어 있다. 플루토늄의 농도가 100-200 g/100L 정도 되는 잡 고체폐기물로부터 플루토늄을 회수하기 위한 화학적 세척에 앞서 폐기물을 절편한다. 절편 장치는 폐기물로부터 플루토늄을 세척해 낼 때 고체-액체 접촉을 상당히 개선시키도록 수 cm의 조각으로 고체폐기물을 자른다. 폐기물의 이질적 조성 때문에, 액체 질소를 사용하여 110 K 온도 이하에서 냉동 전처리 하는 해머 절편 장치하였는데 이는 폐기물을 해머 분쇄하기 위해 충분히 취약하게 하기 위해서이다. 절편 장치는 다시 한번 으스러뜨려야 하는 크기가 큰 덩어리를 걸러내는 채를 가지고 있는 고속 장치(580 rev./min)이다. 으스러뜨리는 동안 처리하는 폐기물의 1% 정도가 먼지로 변하기 때문에, 먼지 여과 장치가 장착된 폐쇄 회로 내에서 질소를 강제 순환시킨다.

위의 여러 예들은 절편이 알파폐기물 관리를 위한 유용한 잠재력과 넓은 응용 분야를 가진 크기 축소 기술이라는 것을 말해 주고 있다. 다른 산업에서도 널리 이용되고 있기 때문에, 장치에 대한 설계 요건이 잘 알려

저 있으며 만족할 만한 신뢰성을 준다.

(3) 압축 (Compaction)

고체 방사성폐기물 처리를 위해 발달된 부피 감소 기술 중에서 압축은 단연 가장 넓게 사용되고 있는 기술이다. 이 기술은 폐기물 발생지에서는 물론 중앙집중식 폐기물 처리 시설에서도 널리 사용되고 있는 바, 소의 선적과 downstream 공정을 위해 부피를 감소시키는 처리 공정으로써, 또는 폐기물 관리 시스템의 최종 단계로써 이용되고 있다.

응용 분야는 저준위와 알파폐기물 뿐만 아니라, 그 외의 특정 폐기물 처리에도 이용할 수 있다. 폐기물 압축이 여러 가지 이유에서 매력적이지만, 가장 중요한 것은 경제성과 부피 감소율이다.

소각에 대한 압축의 장점은 일반적으로 (1) 투자, 운영 및 유지비용이 저렴하고, (2) 염화물, 황, 납과 비소각성 물질을 쉽게 다룰 수 있으며, (3) 기체 방류와 2차 폐기물 문제를 최소화할 수 있고, (4) 허가가 간단하며, 그리고 (5) 상업적용 장비를 다양하게 선택할 수 있다는 것이다.

압축의 단점은 처리 공정에서 폐기물의 화학적 성질을 바꾸지 않기 때문에 처분 기준에 부합할 수 있을까 하는 점이다. 전체적인 감용 비율은 일반적으로 소각보다는 뒤떨어진다. 압축을 하기 전에 폐기물을 특성별로 분리하여야 하는데 이는 인화성 물질이나 폭발성 물질을 제거하고 상당량의 액체를 함유하고 있는 폐기물을 분리해내기 위해서이다. 압축성에 따라 폐기물을 분류하면 감용 비율을 증가시킬 수 있다.

압축 장비는 저압 장비와 고압 장비로 분류할 수 있다. 저압 압축기의 작동 용량은 대개 4 ~ 100 톤 정도이고, 반면에 고압 압축기는 현재 2,000 톤 장비까지 사용 중에 있다. 이에 상응하는 압력은 208L 드럼에 대해서 2 ~ 660 kg/cm²의 범위이다. 전형적인 부피 감소율은 208L 드럼에 대해 1,000 톤 또는 330kg/cm²에서 약 80% 정도이다. 2,000 톤 압축기가 작동 용량에 있어 실질적인 상한선으로 생각된다.

알파폐기물을 압축하여 할 때는, 압축하는 동안 발생하는 먼지를 제거하기 위하여 공기 정화를 위한 적절한 설비를 갖춘 알파 격납구역에 장비를 설치하여야 한다. 핵분열성 물질이 함유된 폐기물을 압축하기 위해서는, 유리화, 중성자 감속, 그리고 밀도 변화에 의한 핵임계도를 고려해야 한다. 압축 공정으로부터 2차 폐기물이 발생할 경우는 액체가 폐기물에 존재하고(예를 들어, 글로브박스의 습식 세척), 이 액체를 물받이에 모아야 할 경우이다. 장치의 운용 및 시설 유지비용을 낮추기 위해서는 알파 격납구역의 외부에 공압 또는 유압 추진 장치를 설치하는 것이 유리하다. 플라스틱과 고무를 압축할 때는 전체적인 부피 감소율을 저하시킬 수 있는 팽창 현상에 대해 특별한 주의를 기울여야 한다.

압축을 최종 처리 공정으로 할 때 최적의 압력과 감용률은 해당 공정 조건에 좌우되며 명확한 비용 이익 분석을 통하여 이를 결정할 필요가 있다. 최종 처분 비용이 폐기물 수송비 때문에 급속히 증가할 때, 감용률이 높을수록 증가하는 투자비를 짧은 시간에 상쇄시킬 수도 있으며, 특히 대량으로 폐기물을 발생시키는 사업자에게는 중요한 사항이 될 것이다. 그러나 이런 경우에 최적 설계 한계점이 존재하며, 이를 넘어서는 경우는 보조투자의 가치가 없다. 현재 이 한계점은 최종 밀도가 이론 밀도의 70 ~ 90% 정도가 되는 시점이며, 이는 100 ~ 200L 용기에 포장된 폐기물에 대해 1,500 톤의 힘을 가하는 것이다.

알파폐기물 압축기는 포장 폐기물의 일차 처리 공정으로서의 드럼 내 압축(in-drum compaction)에서부터 포장 폐기물의 최종 압축에 이르기까지 그 예가 아주 많이 있다.

그림 2.3.4.3에서는 200L 드럼을 압축 감용하기 위한 1,500톤 압축 장치의 개요를 나타내 주고 있다. 이와 같은 방사성폐기물 압축 감용 설비가 독일의 Karlsruhe에 있는 KfK에 설치되어 있으며, 현재 저준위폐기물과 저준위 알파폐기물을 압축하는데 사용되고 있다. 대부분의 낮은 밀도의 폐기물에 대한 감용률은 5 ~ 10 정도 된다.

진공 압축 (Vacuum compaction)

진공 압축 시스템은 저준위폐기물을 밀봉하여 압축하기 위하여 개발되었다. 폐기물은 화학제에 내성이 있는 다중층 물질로 만들어진 봉지 속에 넣어 압축한다. 모든 작업은 진공 하에서 수행된다. 채움 작업 동안에 배기 필터를 거쳐 모든 에어로졸을 제거한다. 시스템의 압력을 대기압까지 다시 올려줌으로써 폐기물을 압축하여 감용하게 된다.

감용률은 폐기물의 물리적 성질에 따라 달라지게 되나, 적어도 2 배 정도의 감용률을 얻을 수 있는 것으로 보고되어 있다. 이 기술은 널리 이용되고 있지는 않은 것 같다. 공정의 복잡성을 보상할 정도로 이 기술을 적용하여 얻을 수 있는 감용률이 높지 않으며, 특히 다른 방안을 즉각적으로 적용할 수 있는 경우는 이 기술을 선택할 당위성이 사라진다.

드럼 내 압축 (In-drum compaction)

저압 드럼 내 압축은 고체 압축성 폐기물의 감용을 위해 산업적으로 통용되고 있는 기술이다. 일차적인 목적은 폐기물 수송을 용이하게 하기

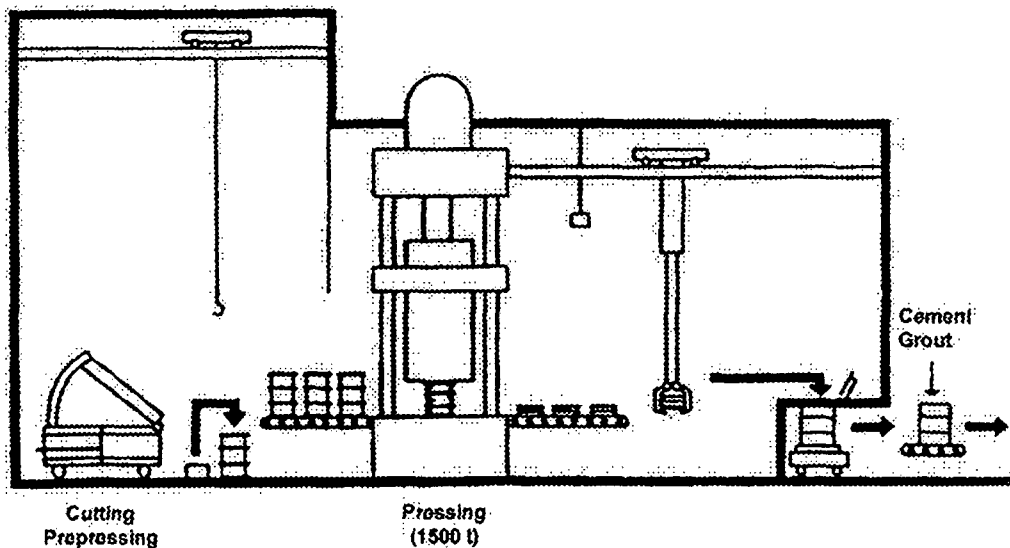


그림 2.3.4.3 독일 KfK의 1,500톤 폐기물 압축 시설

위함이며, 약 3.5MPa 정도까지의 압력을 이용한다. 통합 배기 필터 시스템(팬, 프리필터 및 HEPA 필터)을 갖춘 상업용 장비를 구입할 수 있다. 이런 형태의 압축기의 예를 그림 2.3.4.4에 도시하였다.

감용률은 폐기물의 특성에 좌우된다. 잡고체 폐기물에 대한 감용률은 5 정도이며, 처리하지 않은 폐기물의 부피로 약 4,000 m³를 1년에 처리할 수 있는 것으로 보고되어 있다.

드럼 압축/초고압 압축 (Drum compaction/Supercompaction)

드럼 압축이란 폐기물 드럼을 통째로 압축하여 안정된 압축물로 만드는 것을 의미한다. 전형적인 장치의 형태는 유압이나 공압으로 구동되는 피스톤(ram)이 수평 혹은 수직으로 작동되는 방식이다. 감용률은 약 12 정도까지 얻을 수 있다. 알파 방사성핵종이나 삼중수소가 다량 존재한다거나 방사화 원소로 인한 높은 방사선 조사율 때문에 드럼 압축을 할 경우는 여러 가지 제한 조건이 있다. 압축 목적에 따라 압축할 폐기물을 적절히 분류하여야 하는데, 예를 들면 액체폐기물이나 많은 액체를 함유한 폐

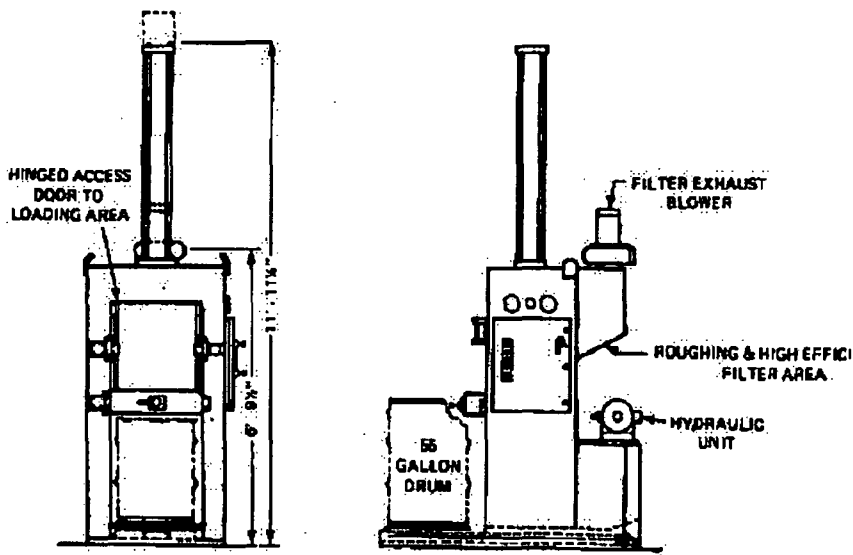


그림 2.3.4.4. 저압 드럼 내 압축 장치

기물은 배제하여야 한다. 그러나 초고압 압축기(그림 2.3.5.1 참조)는 매우 높은 압력으로 작동되기 때문에 예전에는 비압축성 폐기물로 분류되던 폐기물을 2 ~ 4 배 정도 감용할 수 있다.

압축 기술을 핵연료주기 공정으로부터 발생하는 사용후핵연료 피복관 및 탈피복 폐기물의 처리에 특별히 응용할 수 있다. 사용후핵연료 피복관 및 구조체를 기계적 압축을 하면 약 2 ~ 3 정도의 감용률을 얻을 수 있다. 피복관만을 압축할 때는 높은 압축 압력을 가하여 좀더 높은 감용률을 얻을 수 있지만, 이 때에는 핵연료집합체 구조물을 피복관과 혼합하여 압축 감용할 수 없다.

압축 공정에는 적절한 분진 제거 설비가 필요하고, 만일 연소성 고체 폐기물을 처리하는 경우는 불활성 기체 분위기에서 수행하여야 한다.

5. 열적 감용 기술

지금까지는 폐기물의 크기, 모양 또는 밀도를 변화시켜 전체적인 부피 감소를 목적으로 하는 기계적 기술에 대해 조사하였다. 그러나 이 기술을 사용할 경우는 폐기물의 화학적 성분을 변형시키지는 못한다.

종이와 셀룰로오스, 다른 종류의 플라스틱, 네오프렌(neoprene)과 그 외의 합성고무, 유기 이온 교환 수지 등 아주 많은 알파 고체폐기물을 연소함으로써 부피와 무게를 실질적으로 감소시킬 수 있다. 또한 연료 제조와 같은 연료 순환 공정에서 발생하는 폐기물에는 많은 양의 우라늄과 플루토늄이 오염되어 있고, 공정 효율 및 ALARA 원칙의 이행을 위해 이런 중금속류를 제거하여야 한다.

열적 감용 기술은 크게 나누어 소각과 용해로 분류할 수 있다.

가. 소각

연소란 공기, 산소 또는 산화성 액체 화학약품과의 발열 반응에 의해 폐기물을 분해 산화시키는 처리 공정을 말한다. 공정 온도는 처리 방법이

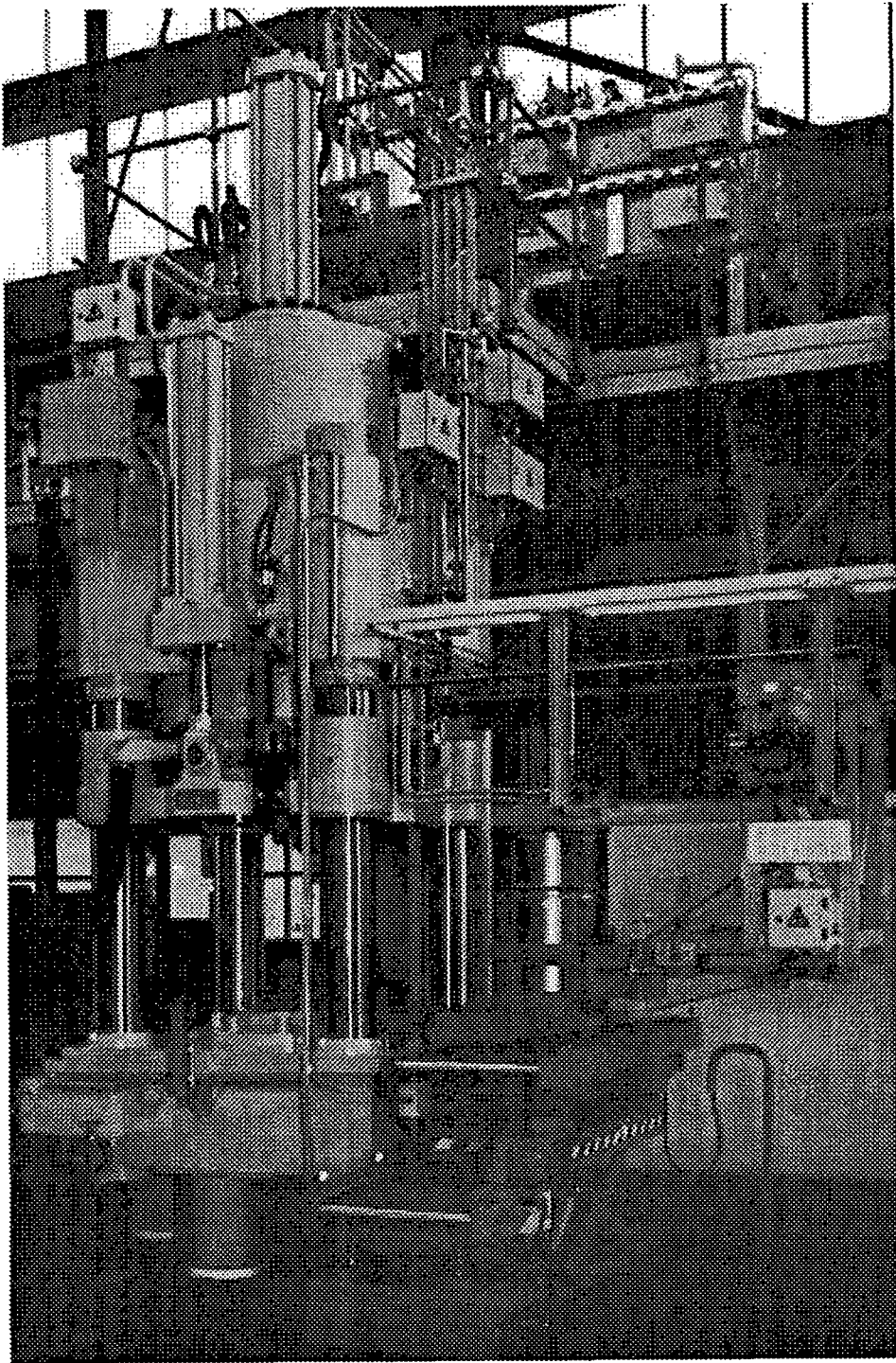


그림 2.3.5.1. 네델란드의 Fontijne사에서 제작한 초고압 압축장치

나 장치 설계에 따라 250 ~ 1,300℃ 정도이나, 경우에 따라서는 1,600℃ 정도까지 온도를 상승시키기도 한다.

폐기물을 소각 공정으로 보낼 때 소각로의 성능을 유지하기 위하여서는 주의 깊은 감시, 분류 및 제어를 필요로 한다. 폐기물은 대부분 고체 잔류물로 변환되는데, 여기에는 거의 대부분의 초기 방사능과 비연소성 성분이 포함되어 있으며, 연소 기체(CO, CO₂, H₂O, NO_x, HCl, SO₂ 등), 휘발성 핵종(Cs, Ru 등) 그리고 이것들과 섞여 방출되는 입자들로 구성된 배기체가 포함된다. 배기체 처리 시스템은 일반적으로 상당히 복잡하며, 부식 문제 및 2차 액체폐기물 발생을 고려하여 한다.

약 20 ~ 100 정도의 큰 감용률과 폐기물이 비반응, 불활성의 형태로 전환되기 때문에 연소 처리 방법은 원자력산업의 초기 단계부터 발전되어 왔으며, 특히 감용이 비용 면에서 효과적임을 확인한 나라에서 발전해 왔다. 그러나 소각에 의한 폐기물의 감용률은 폐기물의 특성에 따라 변할 뿐만 아니라 소각 잔류물(소각 후 남은 재)의 고정화에 사용되는 기술에 의해서도 크게 변할 수 있다.

기술적으로 기계적 처리보다 훨씬 복잡하지만, 연소는 이제 많은 나라에서 더욱 더 주목을 받고 있으며 전형적인 알파폐기물 연소 시설을 개발하고 성능을 개선하기 위한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

소각로의 운전과 관련하여 소각 기술을 다음과 같이 분류할 수 있다: 저온 소각과 고온 소각; 공기 제어형 소각(starved or controlled air incineration), 공기 공급형 소각(excess air incineration), 그리고 산소 공급형 소각(oxygen rich incineration). 산소가 부족한 분위기에서 폐기물이 열적 분해되면 CO와 H₂ 기체가 재연소되며, 이를 열분해(pyrolysis)라 한다. 이러한 소각 방법들의 주요 차이점은 잔류물이 노출되는 온도로서, 이는 처분을 위한 불활성화(고온) 또는 플루토늄과 우라늄의 회수를 위한 침출 특성(저온, 500 ~ 700℃) 목표에 적합하도록 하는 것이 목적이다. 공기 공급형 소각 공정을 그림 2.3.5.2에 개략적으로 나타내었다.

연소성 알파 고체폐기물을 위한 몇 가지 형태의 소각로가 70년대 초 이후 사용되어 왔다. 이 소각로들은 저준위 알파폐기물을 처분을 위해 전

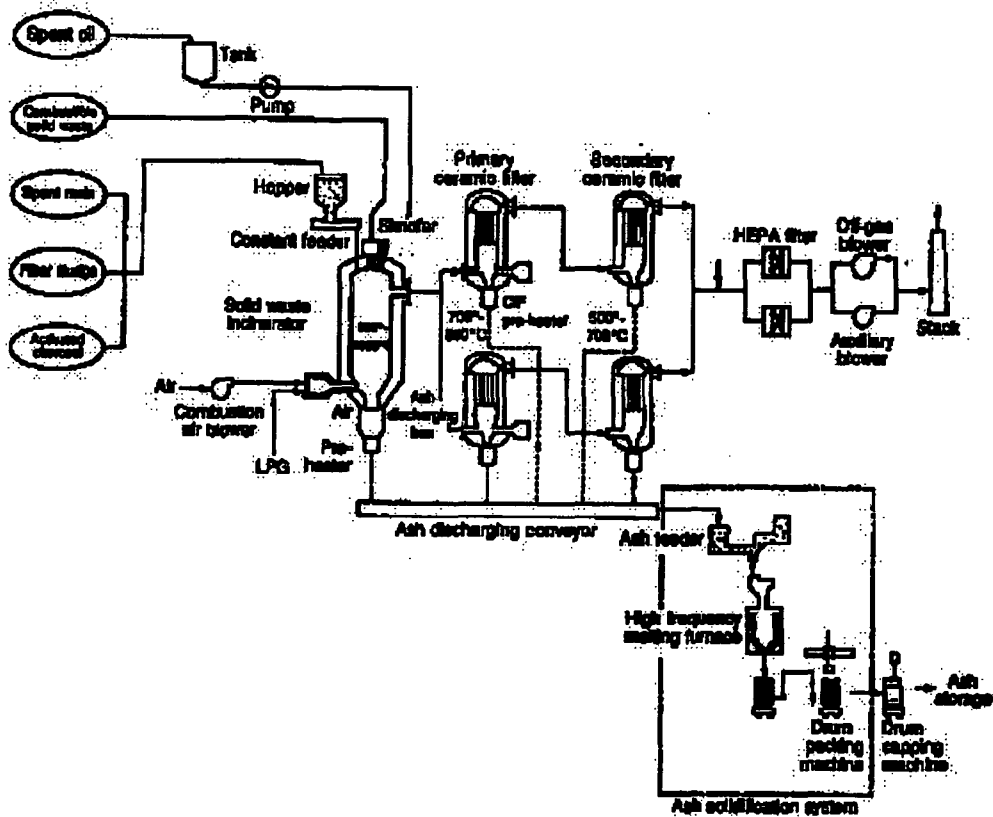


그림 2.3.5.2. 공기 공급형 소각로 공정의 개략도

처리하기 전에 감용하기 위해서, 또는 플루토늄 함량이 높은 소각 공정 폐기물로부터 잔류 플루토늄을 회수하기에 앞서 감용 처리하기 위하여 건설되었다.

일본, 미국 및 영국에서 새로운 알파 소각 프로젝트가 향후 5 ~ 10년 안에 운용될 것이다. 일반적인 특성은 β/γ 폐기물을 위한 소각로와 비교했을 때 처리 용량이 적다는 점이다. 1 ~ 20 kg/h 정도로 처리 용량이 적은 것은 알파 핵종의 함량이 높은 폐기물에서는 핵임계도 문제를 고려하기 때문이다.

소각 장치 자체는 연소 시설의 일부분일 뿐이다. 소각 폐기물 준비 공정, 소각 후 남은 재(ash)의 수집, 그리고 배기체를 정화하는 문제는 폐

기물을 안전하게 소각하기 위한 중요한 공정 단계이다.

대부분의 시설은 방사선적 특성뿐만 아니라 물리적, 화학적 조성에 대한 특정 제한 사항을 고려하여 폐기물을 분리할 필요가 있다. 방사선적 위해도가 큰 알파폐기물에 대해 특별한 주의를 기울여야 하는 이유는 다음과 같다.

- 알파폐기물의 특성에 의해 이의 취급에는 우수한 밀봉 특성을 가진 포장재나 포장 용기가 요구된다. 이에 따라, 알파폐기물의 밀봉에 사용되는 PVC가 존재하기 때문이다. 소각로 건설 재료, 소각 공정과 배기체 정화 장치의 개념에 따라, 폐기물 내에 PVC가 과량 존재해서는 되지 않는 경우가 있다. 유동층 소각로와 열분해 시스템과 같은 소각 개념은 PVC 소각에 적합할 것이다.
- 폐기물에서 핵분열 물질의 존재하는 경우에는 분석 시스템을 사용하여 하며, 소각로와 보조 계통의 설계에서 핵 임계도에 대한 고려를 하여야 한다.

소각 전처리 공정으로 흔히 폐기물 절편 공정을 이용한다. 그 이유는 인입 폐기물의 성질을 균일하게 할 수 있고, 소각로 운전용을 용이하게 하며, 연소 중에 공정 자체가 간혹 중단되는 문제를 방지할 수 있는 효과적인 방법이기 때문이다. 화재 위험에 대처하기 위해 이 절편 작업은 불활성 분위기에서 수행한다.

전체 소각 시설 중에서, 폐기물 인입 구역에 대한 규제 기준은 알파 입자가 새어나가지 않는 구역이어야 한다는 것이다. 이 기준을 만족하기 위하여 글로브박스 식으로 설계하거나 알파 환경 작업복(bubble suits)과 연결된 격납실을 설치한다.

소각로에서 재(ash) 잔류물을 제거하는 데는 물질의 분산성에 관하여 특별한 주의를 기울여야 한다. 소각 기수에 있어 가장 중요한 분야 중의

하나가 배기체의 처리이다. 방사능과 독성 화학 성분의 방출을 최소화하도록 습식 및 건식의 다양한 배기체 정화 방식이 개발되어 왔다. 알파 오염에 대한 규제 기준에 부합하기 위하여 소각로 운전 압력은 대기압보다 낮은 압력이고 배기체는 배기체 정화 시스템을 통해 회수한다. 최종 정화 단계에서는 필터(prefilter 및 absolute filter)를 사용하여 완전하게 여과한다.

알파폐기물 소각을 위한 대부분의 시설에서는 습식 배기체 정화 시스템을 사용한다. 이 방식에는 화합물과 입자를 제거하기 위한 세척 단계가 있고, 이 단계에 사용되는 장치는 세척 칼럼이나 세척 사이클론 등이다. 이 방식은 2차 폐기물로 세정 용액(scrub solutions)을 발생시킨다. 세정 장치 Upstream에서 기체를 냉각시키기 위하여 물을 분사하거나 찬 공기와 희석시킨다. 물 분사 방식은 습식 기체 정화 시스템과 효과적으로 결합될 수 있다. 습식 정화 시스템에는 필터(absolute filter)가 찢지 않도록 하기 위하여 최종 여과 전에 재가열 장치가 설치되어 있다.

몇몇 국가에서는 대기 오염 가능성에 대한 우려로 인하여 소각 시설의 인허가가 불가능하다. 현재까지 일반적으로는 소각 방법은 저준위폐기물의 처리를 위해서 사용되고 있는 실정이다. 소각 기술을 응용하는 초기에 직면했던 기술적 문제들이 과거 10 ~ 15년 동안 연구개발, 설계 및 기술 개선에 의해 많이 극복되었다. 감용률이 크고, 폐기물의 안정된 재(ashes)의 형태로 변형시킬 수 있으며, 최종 처분 비용의 급속한 증가로 인하여 소각을 알파폐기물 처리 방법으로서 상당한 장점이 있을 수 있다.

나. 용융

원자력 시설의 해체로부터 발생하는 금속 폐기물을 감용하고 재순환하기 위하여 사용되는 것이 용해 기술이다. 금속 용해 공정에서 약 90% 정도의 방사성 오염 물질이 슬래그(slag)나 필터에 걸러진 먼지(dust)와 같은 공정 폐기물로 이전된다. 용해시킨 금속은 다시 사용할 수도 있고, 최종 처분할 수도 있다. 상당한 오염 성분이 전체적으로 균일하게 분포되

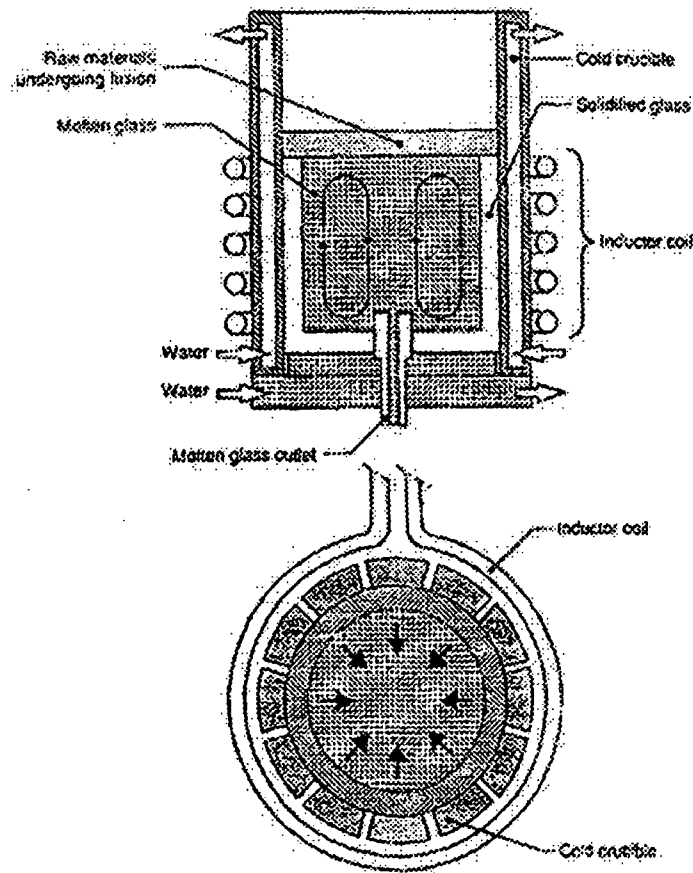


그림 2.3.5.3. 유도 용해로 기술의 원리

어 있으므로, 재사용은 방사선 차폐 재료나 폐기물 포장 용기 등으로 제한되어야 한다. 방사선 분포는 존재하는 방사성 핵종에 따라 달라지는데, 예를 들면 스트론튬과 플루토늄은 거의 완전하게 폐기물로 이전되나 코발트는 거의 재사용 금속 내에 존재한다.

유도 용해로를 이용하면 다른 종류의 금속을 혼합하여 처리할 수 있다. 용해로의 온도가 상승함에 따라 여러 종류의 금속 각각에 대한 용융점에 도달하게 되고 해당 금속이 용해된다. 즉, 납은 400°C, 알루미늄은 800°C, 구리는 1,100°C, 철은 1,500°C에서 용해된다. 이 기술을 이용하여 펌프, 밸브, 전기 모터, 전자 부품 등을 함께 처리할 수 있다. 그림 2.3.5.3.는

유도 용해로의 개략도이다.

용해 기술을 적용하여 얻을 수 있는 감용률은 폐기물의 성질에 좌우된다. 강철 구조물의 경우에는 밀도가 1 톤/m³ 정도일 때 약 7 ~ 8 정도의 감용시킬 수 있다. 용해로의 크기 및 형태에 맞도록 부피가 큰 폐기물에 대해서는 크기 축소 공정을 필요로 한다.

핵연료주기 공정으로부터 발생된 사용후핵연료 지르칼로이 피복관도 역시 용해로를 이용하여 처리할 수 있다. 지르칼로이는 1,850℃에서 용해되므로 고온 용해로가 필요하다. 구리나 납과 같은 다른 물질을 첨가함으로써 용융점을 상당히 낮출 수 있다.

초단파 기술은 소각로로부터 나온 재를 유리화 하기 위하여 저온 도가니 기술과 함께 이용할 수 있을 것이다. 약 5 정도의 압축인자를 얻을 수 있는 이 기술은 현재 Marcoule에서 개발 중에 있다.

6. 화학적/전기화학적 감용 기술

가. 산침지 (Acid digestion)

산침지는 습식 연소 공정으로서 액상 매질 내에서 유기물질을 화학적으로 분해하고 산화시키는 기술이다. 250℃의 진한 황산이 물질을 탄화시키고, 그 후 질산이 그것을 산화시킨다.

산침지는 플루토늄에 오염된 연소성 폐기물의 부피를 줄이고 잔류물로부터 플루토늄을 회수하기 위해 미국 Hanford 연구소에서 1970년대에 개발되었다. 하루에 100 kg의 처리 용량을 갖춘 방사성 실증 시험 시설 (RADTU)이 1977년에 완공되었고, 약 2,200 kg의 알파 함유 가능성이 있는 폐기물을 처리하였다. 이 시설은 1981년 이후 대기 상태에 놓여있다.

알파폐기물에 대해 산침지 공정을 응용하는 연구는 독일, 일본, 스위스, 벨기에, 네덜란드 그리고 영국에서도 수행하고 있다. 또한 이 연구는 유기 이온교환수지를 분해하는 분야로도 그 영역을 넓혀가고 있다.

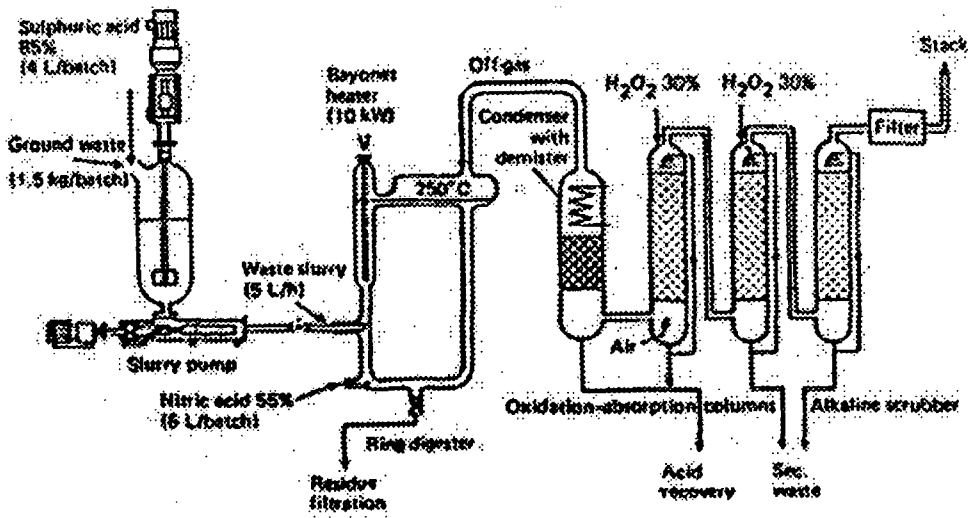


그림 2.3.6.1. ALONA 시설의 공정 흐름도

전형적 공정 흐름도는 폐기물 준비 구역, 침지 장치, 산 회수, 플루토늄이 함유된 잔류물의 분리, 그리고 배기체 처리 단계로 구성된다. 플루토늄 함유 폐기물을 처리하는 장비의 구성 부품은 핵임계도 안전성을 고려하여 크기를 제한하고 글로브박스 안에 설치한다. 200L 폐기물 드럼 당 200 g까지의 플루토늄을 함유한 폐기물을 처리할 수 있으며, PuO_2 가 $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2$ 로 변환되고 황화물과 산화물로 이루어진 10 wt% 잔류물이 남는다.

플루토늄 실증 규모로의 확대 실험이 벨기에의 Eurochemic/Belgoprocess에서 수행되고 있다. ALONA 시설은 KfK에서 개발되었으며 7 kg의 플루토늄을 함유한 약 800 kg의 연소성 폐기물을 처리하기 위하여 10 kg/일의 설계 용량을 지닌 방사성 실증 시험 시설이다. 그림 2.3.6.1.은 ALONA 시설의 공정 흐름도를 나타내고 있다. 1985년에 처리 시험을 성공적으로 완수하였으며 총 플루토늄 회수율은 93.5%로 나타났다. ALONA 시설에서 얻어진 운전 경험으로부터 2차 폐기물의 생성을 현격히 줄이고 처리 능력을 높일 수 있는 상용 규모의 산업 시설에 필요한 공정 개선 방안을 획득하였다.

산침지 기술은 비용, 복잡한 장치 및 시설, 2 차 기체 및 액체폐기물

처리 요건 등의 문제로 하여 상업적으로 이용되기는 어려울 것으로 전망된다.

나. 화학적 용해

화학적 용해 기술은 핵연료 피복관 폐기물을 처리하기 위하여 연구되어 왔다. 스테인레스강 및 지르칼로이 피복관 연료에 대해 많은 가능성이 있는 용해 방안이 제안되어 있다. 용해 매질의 예를 들면 다음과 같다.

스테인레스강 피복관 연료:

- 황산 (Sulfex 공정)
- 염산
- 희석 aqua regia (HCl/HNO₃) (Darex 공정)

지르칼로이 피복관 연료:

- 불화 암모니아/질화 암모니아 용액 (Zirflex 공정)
- 불화 암모니아/구연산 (Citirflex 공정)
- 불산 용액
- 질산/불산

위에서 열거한 모든 기술은 다량 발생하는 액체폐기물을 감소시키는데 필요한 부차적인 처리 단계를 가지고 있어야 한다. 용해된 피복관 물질을 최종 처분하기 위하여 유사한 성질을 가진 암석을 이용하였다: 스테인레스강 피복관 연료를 위해서는 마그네타이트를 이용하였고, 지르칼로이 피복관 연료를 위해서는 지르코니아를 사용하였다. 최종 산물을 고밀도 형태로 만들면 피복관을 시멘트에 고정시키는 것에 비해 2 ~ 4 정도의 감용률을 얻을 수 있다.

화학적 용해 기술의 단점은 용해 매질이 부식성이 강하여 시설 건설 자재를 선택하기가 쉽지 않으며, 반응을 제어하기가 곤란하고, 특히 산화성이 매우 높은 매질 내에서의 지르칼로이 용해에 대한 제어가 어렵다는 것이다.

다. 전기화학적 용해

핵연료주기의 재처리 공정에서는 전통적으로 핵연료봉을 잘게 잘라 감손 핵연료 소결체를 침출해 내고 있으나, 이에 대한 대안으로 지르칼로이 연료봉을 전기화학적으로 용해시키는 기술을 개발하고 있다. 이 기술의 개념은 피복관과 연료를 동시에 용해시키고 그 다음에 우라늄과 플루토늄을 회수하는 것이다. 핵분열생성물은 용해된 피복관 용액 속에 그대로 존재하게 된다. 핵분열생성물의 고정화 매질로서 지르코니아를 사용하는 연구도 병행하여 수행되고 있다. 이 기술을 응용하면 처분하여야 할 폐기물의 부피를 상당히 감소시킬 수 있는 가능성이 있다. 이 방법을 영국 THORP 시설에서 이용하고 있는 피복관과 원심 분리 케익의 시멘트 고정화 방법 및 고준위폐기물 유리화 방법과 비교할 때 3 정도까지의 감용률을 얻을 수 있다.

전기화학적 공정은 대기압 및 약 90℃의 온도의 질산 매질에 용해시키는 공정이다. 피복관과 상대 전극 사이에 전압을 걸어줌으로써 피복관 표면 위에 형성된 산화층 밑의 지르코늄을 활성화시킨다. 이렇게 함으로써 산화물이 급속도로 성장하고, 따라서 피복관 표면으로부터 산화물이 떨어져 나오게 된다. 실질적으로 약 20% 정도의 지르코늄만이 용해되고, 그 나머지 지르코늄은 용해되지 않는 지르코니아로 존재한다.

현재까지 50 cm 길이까지의 고압로에서 구워낸 피복관 및 실제로 조사된 피복관으로 공정을 시험하였다. 그러나 이 공정을 상용 규모의 방사성 시설에 이용할 수 있기까지는 상당한 연구개발이 더 필요한 상태이다. 이 공정 기술을 이용하여 지르칼로이 피복관만을 처리하는 것도 가능할

것이다.

제 4 절 핵연료주기 환경친화성 평가연구

그 동안 국내·외적으로 진행된 많은 핵연료주기 평가연구는 대부분 경제성 평가에 주안점을 두고 이루어져 왔다. 그러나 지구온난화 문제등 환경에 대한 관심이 증가되면서 환경에 대한 규제가 점차 강화되고 있으며, 이에 따라 핵연료주기도 환경에 얼마나 영향을 미치는지에 대한 연구가 필요하게 되었다. 이러한 상황에서 핵연료주기의 환경친화성을 평가할 수 있는 종합적이고 체계적인 연구의 필요성이 대두되었다.

핵연료주기의 환경친화성이란 원자로에서 연소되고 나온 핵연료를 처리하여 재사용하거나 처분하는 과정에서 발생할 수 있는 방사선 환경위해도(방사능 누출, 피폭, 폐기물발생 등)와 인문·사회적 수용성 등을 대표하는 것이라 할 수 있다. 핵연료주기 대안에 따라 이루어지는 처리공정 및 발생 폐기물의 특성이 다르기 때문에 핵연료주기에 대한 환경친화성 평가는 각 공정별 환경위해도를 평가하는 방대한 작업이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 가능한 모든 핵연료주기 시나리오에 대한 개략적인 환경친화성 평가를 수행하기 보다는 우선 국내에 적용 가능한 핵연료주기 시나리오를 선정하고 이에 대해 보다 자세하게 정량적인 환경친화성 평가를 수행하는 방식을 택하였다.

1. 방사선 피폭의 정량화

여기서는 핵연료주기 과정에서 방사선 피폭에 의한 보건영향이나 환경영향을 다루는 방법을 고찰하여 본다. 주로 프랑스원자력방호평가센터

(CEPN)에서 1995년에 발간한 보고서 “Nuclear Fuel Cycle: Estimation of Physical Impacts and Monetary Valuation for Priority Pathways”를 중심으로 살펴보았다.[2.4.1]

가. 핵연료주기와 관련된 방사선원항

방사선 피폭은 방사성 물질과 관련되어 있으므로 핵연료주기의 각 과정에서 어떤 종류의 방사선원항이 관련되어 있는지를 파악하는 것이 일차적인 작업이 된다. CEPN보고서에서는 방사선 피폭과 관련된 선원항을 다음과 같이 제시하였다.

(1) 채광 및 정련

- 기체 : Ra-222, U-234, U-235, U-238
- 액체 : U-234, U-235, U-238

(2) 변환, 농축, 연료 가공

- 기체 : U-234, U-235, U-238
- 액체 : U-234, U-235, U-238

(3) 원자로 정상 가동

- 기체 : H-3, C-14, Co-58, -60, Kr-85, I-131, -133, Xe-133
Cs-134, Cs-137
- 액체 : H-3, Mn-54, Co-58, Co-60, Ag-110m, Sb-124, I-131
Cs-134, Cs-137

(4) 재처리

- 기체 : H-3, C-14, Kr-85, I-129, I-131, I-133, Pu-238, Pu-239

- 액체 : H-3, C-14, Co-60, Sr-90, Ru-106, I-129, Sb-125, Cs-134, Cs-137, U-238, Pu-238, -239, Am-241, Cm-244

(5) 저준위폐기물 처분

- 고체 : H-3, C-14, Co-60, Ni-59, -63, Sr-90, Zr-93, Nb-94, Mo-93, Tc-99, Pd-107, I-129, Cs-135, Cs-137, U-234, U-238, Pu-239, -241, Am-241, Np-237

(6) 고준위폐기물 처분

- 고체 : Sr-79, Zr-93, Tc-99, Pd-107, Cs-135, Th-229, U-233, Np-237, Am-241

이들 원소들은 각각 고유한 방사능을 가지고 인체와 환경에 영향을 주게 된다. 특히 각 원소들의 방사능 특성, 화학적 특성에 따라 인체에 미치는 영향이 달라진다. 방출하는 방사선이 α -선, β -선, γ -선인지에 따라 영향이 다르며, 단위시간당 얼마나 많은 방사선을 방출하는지에 따라 영향이 달라진다. 어떤 원소는 불활성 기체라서 즉시 몸밖으로 배출되는 반면, 어떤 원소는 인체 구성 물질과 유사한 화학 성질을 지녀 인체에 축적되기도 한다. 따라서 방사선의 외부피폭과 내부피폭을 구분하여 그 영향을 조사하여야 한다. 또한 대부분의 원소들은 확산이 국소적, 지역적으로 일어나지만 지구적 순환계를 이루는 원소인 H-3와 C-14, 불활성 기체인 Kr-85, 반감기가 긴 I-129 등은 대기나 해양에서 계속 순환하며 지구적 규모의 영향을 준다.

따라서 방사선의 영향을 평가하기 위해서는 방사선원항별, 피폭유형별로 세분하여야 하며 여기에 반감기를 고려하기 위한 시간변수, 영향범위를 고려하기 위한 공간변수까지 포함해야 한다.

피폭유형을 고려하기 위해서는 방사선이 어떤 경로를 거쳐 인체에 영향을 주는지를 파악하기 위한 피폭경로(pathway)를 살펴보아야 한다.

나. 피폭경로 분석

핵연료주기의 각 시설에 대해서 Table 2.4.1과 같은 단계적인 경로 분석을 통해 구체적인 시설에 대한 피폭을 정량화 하게 된다. 이러한 평가방법은 일반인 피폭에 대한 것이며 작업자 피폭은 보통 측정된 피폭치를 구할 수 있으므로 이를 사용하게 된다. Table 2.4.1.1의 단계를 재처리시설에 대해 도식화한 것이 Fig. 2.4.1.1이다.

Table 2.4.1.1 The stages of pathway analysis

단 계	필요한 자료/모델 기법	자료나 모델결과의 단위
영향의 원인	보고된 방출량 작업자 영향 발전량	Bq/y, Bq/s, tons/y Number of impacts kWh/y
확산(수송) 대지침적	Gaussian Plum (대기) Box model (강, 바다) Geological transport (지하) 침적속도	Bq/m' per unit of release m/s
환경오염	방사선원 농도를 추정할 수 있는 자료 및 모델 음식물 음료 대지 대기	Bq/kg Bq/l Bq/m' Bq/m'
피폭	호흡 음식소비 음료소비 → 피폭량	m' kg l Sv, man.Sv
인체영향	피폭-영향 관계 사고 통계치	치명적 암 발생률 비치명적 암 발생률 심각한 유전장애 발생률 치명적 사고수 부상수 작업손실일수 영구장애수
금전적 환산 표준화된 결과		원, \$, ECU 원/kWh

Pathway for Release of Radionuclides from Reprocessing Plant (Public domain)

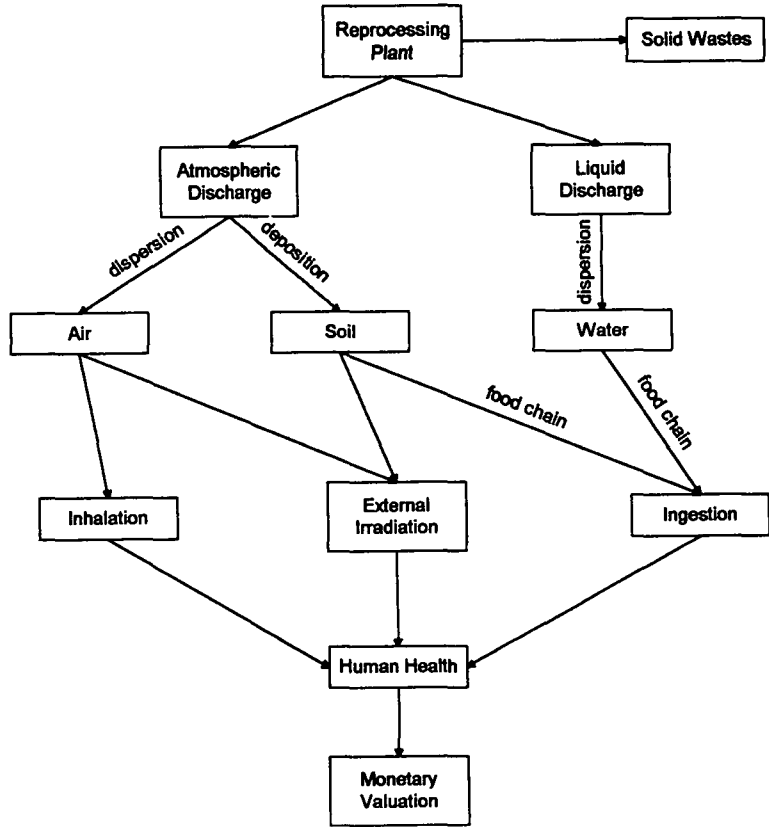


Fig. 2.4.1.1. The public exposure path on reprocessing facility

다. 피폭모델

(1) 대기확산

Gaussian Plum Dispersion Model을 이용하여 i 방사선원항이 거리 d , 방향 θ 에서 축적되어 있는 대기중 방사선원항의 농도 $C(i, d, \theta)$ 를 계산한다.[2.4.2]

$$C(i, d, \theta) = N_{\theta} Q_0(i) \sum_c x_0(i, d, c) f(\theta, c)$$

N_{θ} : number of sectors in wind rose

$x_0(i, d, c)$: air concentration per unit release rate of radionuclide i in a dispersion condition c (Bq/m³ per Bq/s)

$f(\theta, c)$: the fraction of time a particular dispersion condition c exists with the wind in a sector of direction and a width of $360^{\circ}/N$ and $\sum f(\theta, c) = 1$

$Q_0(i)$: release rate (Bq/s) of radionuclide i

(2) 대지침적

$$w(i, d, \theta) = C(i, d, \theta) \times V_d$$

대기농도에 대지침적속도(V_d : Deposition speed)를 곱하여 토양중 방사선원항 농도 $w(i, d, \theta)$ 를 계산한다.

(3) 호흡에 의한 내부피폭

$$H(i,d,\theta) = C(i,d,\theta) \times R \times H_{inh}(i)$$

여기서 H는 *i* 방사선원에 의해 (d, θ)에 사는 성인이 50년간의 호흡으로 피폭되는 양, R은 성인의 연간 평균 호흡량 (8030m³/y), H_{inh}(*i*)는 *i* 방사선원에 의해 50년간 호흡할 경우 받는 피폭에 대한 피폭전환계수(dose conversion factor: Sv/Bq)이다. CEPN보고서에 정리된 값이 Table 2.4.1.2에 나와있다.

Table 2.4.1.2 Exposure conversion factors for inhalation(Sv/Bq)

핵종	반감기	피폭전환계수
H-3	12.3 y	1.73E-11
C-14	5710 y	5.60E-10
Co-58	71 d	2.90E-09
Co-60	5.3 y	5.60E-08
I-129	1.6E7 y	6.70E-08
I-131	8.1 d	1.30E-08
I-133	21 h	2.30E-09
Cs-134	2.1 y	1.20E-08
Cs-135	2.3E6 y	8.50E-09
U-234	2.5E5 y	2.00E-06
U-235	7.1E8 y	1.80E-06
U-238	4.5E9 y	1.90E-06
Pu-238	86.4 y	6.20E-05
Pu-239	2.4E4 y	6.80E-05

(4) 대기과 대지에서서의 외부피폭

대기에 떠 있는 방사선원에 의한 피폭은 대기농도에 피폭전환계수를 곱하여 얻어진다. 대기에 의한 피폭은 방사선원이 바람에 따라 계속 지나가는 것으로 가정하여 시간변수를 고려하지 않는다.

마찬가지 방법으로 대지로 떨어진 방사선원에 의한 피폭은 대지의 방사선원 농도에 피폭전환계수를 곱하여 얻어진다. 대지로 떨어진 방사선원은 땅위에 남아 피폭이 계속되므로 시간에 따라 그 세기가 줄어든다. 따라서 시간변수를 고려하여 피폭전환계수를 얻어야 한다. Table 2.4.1.3에 대기와 대지에서의 피폭전환계수를 나타내었다.

Table 2.4.1.3 Exposure conversion factors for external exposure

	지상피폭 (Sv per Bq/m ³ s)						구름 (Sv per Bq/m ³)
	1년	30년	50년	100년	200년	10만년	
H-3	-	-	-	-	-	-	1.1E-11
Co-58	1.25E-1	1.70E-1	1.70E-1	1.70E-1	1.70E-1	1.70E-1	1.4E-6
Co-60	6.92E-1	6.8	6.84	6.84	6.84	6.84	4.4E-6
Kr-85	-	-	-	-	-	-	4.4E-9
Xe-133	-	-	-	-	-	-	5.5E-8
I-129	1.7E-3		1.9E-2	2.0E-2	2.0E-2	2.0E-2	8.6E-9
I-131	8.3E-3	8.6E-3	8.6E-3	8.6E-3	8.6E-3	8.6E-3	4.9E-7
I-133	1.5E-3	1.5E-3	1.5E-3	1.5E-3	1.5E-3	1.5E-3	1.0E-6
Cs-134	4.36E-1	2.28	2.28	2.28	2.28	2.28	2.8E-6
Cs-137	1.8E-1		3.8	4	4.1	4.1	9.2E-7
U-234	4.58E-5	8.58E-4	1.01E-3	1.15E-3	1.26E-3	82.5	2.42E-9
U-235	6.68E-2	1.65	1.99	2.28	2.40	11.9	2.16E-9
U-238	8.1E-3		2.3E-1	2.7E-1	3.0E-1	5.1E-1	7.5E-9
Pu-238	1.9E-5	2.4E-4	2.4E-4	2.4E-4	2.4E-4	5.1E-4	1.0E-10
Pu-239	2.3E-5		5.2E-4	5.9E-4	6.3E-4	7.0E-4	9.4E-11

(5) 음식물 섭취에 의한 피폭

음식물 섭취에 의한 피폭은 (대지중 방사선원 농도)×(음식물별 방사선원 이동계수)×(음식물의 평균섭취량)×(방사선원별 피폭전환계수)으로 계산된다. 한국인에 알맞은 음식물 섭취량의 자료와 그 음식물에 대한 방사선원 이동계수의 자료가 요구된다

(6) 수중확산

방사선원의 강이나 바다로의 확산은 Compartment Model을 사용하여 간단하게 모델링 할 수 있다. 이는 강(혹은 바다)을 몇 개의 균질성이 보장되는 구역으로 나누고 방사선원의 이동은 구역과 구역간의 물의 흐름, 부유, 침전, 침전물의 이동 등을 측정하여 각 구역에서의 방사선원 농도를 계산하게 된다. 이를 위해서는 강과 바다의 유동 방향, 유동 속도, 침전물의 부유량 등에 관한 자료가 요구된다.

(7) 식수에 의한 체내피폭

강물의 방사선원 농도에 평균 식수량과 피폭전환계수를 곱하여 구한다.

(8) 오염된 강물에 의한 농작물 섭취에 따른 피폭

(9) 해물 섭취에 의한 피폭

이들에 의한 피폭도 음식물 섭취에 의한 피폭과 마찬가지로의 방법을 사용하며 단지 강물을 농작물에 관개하여 사용하는 것은 사용되는 강물의 평균치를 구하여 방사선원이 대기에 의한 침적에 덧붙여 첨가되는 것으로 가정한다.

라. 보건영향

시설의 주위 주민들이 받는 방사선 피폭량이 계산되면 이 피폭량이 얼마만큼의 보건적 위해를 가질 것인지 계산하여야 한다. 방사선이 인체에 미치는 보건영향에 관한 연구결과는 ICRP 보고서[2.4.3]에 잘 나타나 있다. 히로시마와 나카사키에서의 원폭 피해자에 대한 피폭방사선량 재평가 작업에 의해 방사선의 발암 위험도가 종래의 추정치보다도 증가된 것이 판명되어 1990년 ICRP는 신권고인 ICRP Publication 60을 발간하였다. 이에

는 방사선 피폭에 의한 치명적 압과 심각한 유전적 영향이 발생할 확률이 제시되어 있다. 비치명적 암의 발생은 장기의 치사율을 감안하여 CEPN 보고서에서는 0.12/man.Sv로 제시하였다.

또한 방사선의 결정론적 영향은 약 1Sv이상의 피폭에서 나타나는데 이는 사고시 피폭될 수 있는 양이므로 정상운전 상태에서는 고려하지 않아도 된다.

2. 방사선피폭 영향의 금전환산

가. 피폭량에 따른 금전환산의 접근법

방사선 피폭에 따르는 영향은 건강영향일 수도 있고 심리적 영향이나 기타의 영향일 수도 있다.[2.4.3] 여기서는 심리적 영향이나 기타의 영향을 배제하고 건강상의 영향에 따른 경제적 손실을 따져 보기로 한다. 심리적 영향이나 기타의 영향은 국민수용성 차원에서 WTP나 CVM 기법을 사용하여 파악하기로 한다.

단위방사선 피폭에 대한 금전가는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{금전가} = \sum_i (\text{단위선량당 영향 } i \text{가 나타날 확률}) \\ \times (\text{영향 } i \text{로 인한 비용})$$

영향 i 의 확률은 앞에서 살펴보았으며, 영향 i 로 인한 비용을 추정하는 것은 다음과 같은 접근법들이 있다.[2.4.5~9]

(1) 경제적 가치 접근법 (Human Capital)

개인이 방사선 피폭으로 인한 영향으로 예상 수명보다 조기에 사망한다는

전제하에 죽음으로 잃게 되는 미래의 잠재적인 생산을 고려하여 금전가를 산정하려는 시도이다. 여기서 얻는 금전가는 순수하게 경제적인 계산이므로 죽음의 위험을 피하는 관점에서는 최소한의 액수로서 죽음 자체 외에 수반되는 고통, 슬픔, 주위 사람들의 괴로움 등의 객관적이지 않은 손해에 대해서는 고려하기 어렵다.

(2) 법적 배상 근거법 (Legal Compensation Principles)

직업상의 죽음에 대해 법정에서 판정하는 배상금을 통해 생명에 대한 금전가를 얻어내려는 시도이다. 법정의 판정이 어느 정도 사회가 가지고 있는 배상에 대한 견해를 반영한다는 가정에서 나온 것이다. 그러나 이 방법이 안고 있는 가장 큰 문제점은 죽음에 대한 배상이 본인이 아닌 유가족들에게 주어진다는 점이다. 따라서 한 개인의 생명 자체에 대한 금전가라고 보기에 는 어려움이 있다. 이외에도 여러 가지 단점들 때문에 전문가들은 법정 판정 배상금이 사회의 견해를 반영하지 못한다고 판단한다.

(3) 보험금 유추법 (Insurance Premium Analogies)

보험이란 유가족들의 생계에 대한 재정적인 보장으로 간주 될 수 있다. 즉 보험료는 한 개인의 생명값이라기 보다는 부양가족을 위해 장래의 위험에 대비하는 그의 관심을 반영하고 있는 것이므로 이 역시 생명에 대한 가치를 제대로 반영하는 것으로 이해되지 않는다.

(4) 공공시책 비교법

사회의 다양한 분야에서 위험을 줄이기 위해 또는 생명을 구하기 위해 지출된 방호비용, 또는 적합하다고 거론되었던 방호비용에 대해 소급분석함으로써 줄어든 위험에 대한 금전가를 산정하려는 방법이다. 예를 들면 전염병 예방을 위한 투자정책이 구했을 것으로 보는 인명의 수를 조사하는 것이다. 그러나 이러한 정책의 의사결정자들은 사회의 대표자들이므로 정

책결정의 과정에서 은연중에 자신들을 기준으로 한 생명값을 감안하고 있을 가능성이 크다. 또, 여러 가지 정책에 대해 이 방법에 의한 금전계수의 산출결과는 위험에 따라 매우 큰 편차를 보이고 있는 것도 지적할 수 있다.

(5) 투자의지 근거법 (Willingness to Pay - WTP)

이 방법은 방사선 위험에 준하는 비교적 작은 위험을 경감하기 위해 사회가 얼마나 많은 재화를 투자할 수 있는가에 대해 그 사회의 구성원에 대한 여론조사로 평가하는 방법으로서 경제학자들은 이 방법이 적어도 이론적으로는 가장 합리적이라고 평가한다. 위의 다른 시도들이 인간의 생명 자체에 값을 매기는 것과 같다는 의미에서 비윤리적이라는 비판을 받고 있다면 이 투자의지근거법은 스스로가 결정했거나 결정하고자 하는 자신의 의지가 들어있기 때문에 윤리적인 비판에 대해 충분히 용인될 수 있다. 또한 이 값은 앞서 언급한 인간의 경제가치를 평가하는 방법에서 놓쳐버린 경제적 손해 이외의 손해에 대해서도 묵시적으로 고려될 것이라는 장점이 있다. 그러나 이 방법에도 문제는 있는데 우선 조사대상자가 위험의 개념을 바르게 이해하는 것이 어렵고 또 질문자의 자세, 설문문의 내용, 조사 시기 등 외부적인 요인이 결과에 상당한 영향을 미칠 우려가 있다. 다시 말해 여론을 결집하는 기술적인 어려움이 크다.

나. 금전환산의 사례

피폭선량을 금전으로 환산하기 위한 금전계수는 필연적으로 평가대상이 되는 사회의 여건을 반영하기 때문에 Table 2.4.2.1에 나타낸 바와 같이 평가자나 평가 대상국에 따라 상당한 차이를 보인다.[2.4.10] 특기할 만한 사항으로는 평가된 계수 값이 근래로 오면서 감소된 경향을 보인다는 점으로서 시간의 경과에 따른 인플레이션 효과에 상반되는 것이다. 이러한

현상은 1975년 미국 NRC가 경수로 원전의 방사성유출물 관리를 위한 ALARA 평가기준으로 규제법규인 10CFR50 Appendix I에 제시한 \$10,000/man-Sv(당시 단위로는 \$1,000/man-rem)을 책정한 영향으로 해석된다. 즉, USNRC가 이미 \$10,000/man-Sv를 책정하고 있는 사실이 후속 평가자로 하여금 적어도 예상 계수치의 상한은 이 값에 준하는 결과를 얻도록 묵시적으로 유도한 결과로 볼 수 있다. 1980년대 중반을 지나면서는 비공식적이긴 하지만 인간의 경제가치에 대한 국제 공통인식이 형성되고 USNRC의 지침은 경제적 이득이 크고 실질 선량이 매우 작은 원전의 환경 유출물 관리를 위한 것임에 유의하여 각국의 현실을 최대한 반영한 계수 값의 산출이 이루어짐에 따라 상당히 큰 폭으로 하향 조정되는 결과를 낳았다. 특히 미국 보건물리학회(Health Physics Society; HPS)가 투자의 지 근거법으로 근래에 평가한 계수 값은 불과 \$4,000~\$20,000로서 20년 전의 USNRC 값에 비해 대단히 낮음에 주목할 필요가 있다.

아울러 NRPB의 접근처럼 보다 과학적인 평가를 위해서는 암치료비, 치료 기간, 연령군별 소득 등 국내의 경제·사회적 자료체계를 수립함이 필요하다.

Table 2.4.2.1 Monetary factors of dose

평가자	대상국 (년도)	(\$/man-Sv)	평가방법론
USNRC	미국 (1975)	100,000→200,000	10CFR50 App.1
Nordic	노르딕국가 (1987)	20,000	경제적 가치 평가
NRPB	영국 (1993)	32,000(일반인) 80,000(직업인)	경제적 가치 평가(a)
ICRP 37	국제 (1983)	1,000-100,000	
IAEA	국제 (1985)	3,000	국가간 경제피폭 (b)
CEPN	프랑스 (1990)	1,800 (저선량) 5,400 (선량한도 수준)	경제적 가치 (c)
HPS	미국 (1993)	4,000 (저선량) 20,000 (선량한도 수준)	WTP법 (d)
KAERI	한국 (1994)	13,300 (GNP \$5500기준) 9,300 (GNP 65% 기준)	경제적 가치 (f)
Nakashima	일본 (1986)	4,940	경제적 가치 (e)
Beninson	국제 (1979)	1,900-19,000	
Clark	국제 (1979)	2,400-372,000	
Lombard	프랑스 (1985)	2,300-11,300	
Webb	영국 (1985)	15,000-30,300	

NRPB : 영국방사선방호원

CEPN : 프랑스원자력방호평가센터

HPS : 미국보건물리학회

a : (유전적 상해에 의한 비용) + (치사암에 의한 사망의 경제적 손실)
+ (비치사암에 의한 치료비용과 1년간 비활동 비용) + (방사선원인 암의 치료비용)

b : $0.43(\text{years}/\text{manSv}) \times (\text{1인당 GNP})$

c : $0.02(\text{life}/\text{manSv}) \times (\text{다른 연구를 통해 설정된 생명값}) + 0.025(\text{life}/\text{Sv}) \times (\text{치료비용}) + 0.013(\text{life}/\text{Sv}) \times (\text{치료동안의 비활동 비용})$

d : 단위선량당 예상수명손실 = $250\text{days}/\text{Sv}$, 비치명적 손실과 유전결합 손실 = $150\text{days}/\text{Sv}$, 1인당 평균 GNP = $\$50/\text{day}$, 투자가능한 비율 = 20% (survey data),

그러므로 $400 \times 50 \times 0.2 = \$4,000/\text{Sv}$, 최대 $\$20,000/\text{Sv}$

e : NRPB의 접근법을 경제사회적 측면에서 발전시킴

f : e의 모델에 일부 국내 자료 적용

발암확률=0.025/Sv, 암치료비용=\$50,000, 평균암치료기간=2년,
피부양년수=20년, 평균수명=71세, 연평균경제성장률=6%, 할인율=5%,
방사선피폭 암사망확률=0.0125/Sv, 평균조기사망연령=56세,
심각한 유전적 장애확률=0.008/Sv

3. 재처리시설과 고준위폐기물 처분의 방사선피폭 연구사례

가. 라하그 UP3 재처리공장에 대한 평가

라하그의 UP3 재처리시설에 대한 방사선피폭 영향에 대한 연구사례를 살펴 보았다.[2.4.1] UP3는 1991년 351.4 톤의 핵연료를 재처리하였는데 이때의 방사선원 방출 자료를 가지고 일반인의 피폭 예상치를 계산하고 이를 금전화하는 과정을 거친 CEPN의 보고서를 살펴본다.

CEPN의 보고서에는 재처리시설의 보건영향에 대한 금전적 환산을, 비방사선적 영향의 경우는 경제적 가치의 차원에서 보험회사 지불금 평균금액을 사용하였으며 방사선적 영향의 경우는 치명적 암발생과 심각한 유전적 장애에 대해서는 WTP법, 비치명적 암발생에 대해서는 경제적 손실을 병행하여 금전화 하였다. 또한 유전적 장애의 경우에는 미래에 그 영향이 발현되기 때문에 할인율을 적용할 경우 그 영향의 발현이 피폭 후 25년 이내에 15%, 30년 이내에 12%, 300년 이내에 73%가 생기는 것으로 가정하였다.

비방사선적 영향 (a)	1 working-day-lost = 65 ECU 1 permanent disability = 19,000 ECU Injuries from traffic accident = 15,000 ECU		
방사선적 영향	Fatal cancers	Non-fatal cancers	Severe hereditary effects
	2.6 MECU (b)	0.25 MECU (c)	2.6 MECU (b), (d)

(a) 보험회사 지불금 평균금액 (산업재해, 교통사고)

(b) 지불용의액 조사

(c) 암환자의 평균치료비용과 치료기간의 경제적손실

(d) 3% 할인을 적용시 이를 현가화하면 0.296 MECU(백만ECU)

10% 할인을 적용시 이를 현가화하면 0.039 MECU

(발현시기 < 25 : 15%, < 30 : 12%, < 300 : 73%)

작업자에 대한 방사선 피폭량은 0.143man.Sv/year로 조사되었으며 작업자에 대한 비방사선적 인체영향은 이에 대한 통계치가 대표성을 갖지 않는다고 판단하여 다른 화학공장의 자료를 인용하여 연간 0.05명의 사망 사고, 803일의 작업일 손실, 3.1명의 영구장애를 가진다고 가정하였다.

할인이 적용되지 않았을 경우 재처리시설에 따른 영향은 금전으로 약 2mECU/kWh로 평가되었다. 이는 전체 핵연료주기 영향의 약 70%를 차지하는 것으로 이렇게 높은 평가가 나타난 이유는 C-14의 Global 영향을 감안하였기 때문이다. 이를 제외한다면 약 6%의 비중으로 된다. Global 영향은 매우 긴 시간과 넓은 영역을 고려에 넣은 것으로 이를 감안하여야 하는지에 대해서는 고찰의 여지가 있다 하겠다.

나. 고준위폐기물 처분

1990년의 PAGIS (Performance Assessment on Geological Isolation System)연구에 의하면 다음과 같은 잠재적 일반인 피폭률이 추정되었다.

	Maximum dose rate (Sv/y)		Principal Pathway
	Reference	Variant	
Zr-93	1.2e-8	8.0e-10	drinking water
Tc-99	1.8e-7	1.2e-8	drinking water
Cs-135	4.0e-7	3.0e-8	animal products
Th-229	1.5e-6	3.0e-7	inhalation
U-233	6.5e-7	1.3e-7	drinking water
Np-237	3.0e-6	6.4e-7	drinking water

이를 금전으로 환산하면 약 0.025mECU/kWh로 추정된다.

다. 핵연료주기 전체의 비교

다음은 핵연료주기 전체에 대한 CEPN보고서의 영향분석 결과이다.

총 2.48mECU/kWh (약 2.48원/kWh)의 금전환산 인체영향 중 재처리의 Global 영향이 큰 비중을 차지하고 있으며 이는 앞서 말한 바와 같이 C-14에 의한 영향이다. 폐기물의 처분 영향은 전체에서 약 1%정도 차지하고 있다. 미래가치를 할인하기 때문에 C-14의 영향은 많이 줄어들게 된다. 총 0.095mECU/kWh (약 0.095원/kWh)의 금전환산 인체영향에서 선행 주기의 영향이 약 85%정도 차지하며 재처리가 차지하는 비중은 약 15%, 폐기물처분과 수송부문에서는 영향이 거의 나타나지 않았다.

제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 유기성폐기물 분해처리 기술

1. 유기성폐기물 분해기술

가. Ag(II) 이온에 의한 유기성폐기물 분해특성

(1) 서문

핵연료주기 이용개발을 위한 실험 또는 시설에서 발생하는 폐기물중 많은 부분이 초우라늄 (TRU) 및 핵분열생성물 (FP)로 오염되며, 이러한 오염폐기물중 분해성 유기폐기물이 대부분을 차지한다. 이와같은 분해성 TRU/FP 오염 폐기물의 관리를 위해서는 새로운 공정의 개발이 요구된다.

분해성 유기폐기물을 처리하기 위한 다양한 산화 분해 공정이 개발되었거나 개발중에 있으며, 이 공정들의 궁극적인 목적은 적절한 열역학적 경로를 이용하여 유기 물질을 무해한 이산화탄소 및 물로 변화시켜 비교적 소량의 안정한 무기 방사성폐기물로 변형시키는 것이다[3.1.1.1]. 이들 처리 기술은 크게 두가지로 분류할 수 있으며, 그 첫째로는 건식 공정으로써 주로 열적 분해처리 공정인 열분해 (pyrolysis), 용융염 산화 (molten salt oxidation), 플라즈마 소각 (plasma incineration) 등이 여기에 포함된다. 둘째로는 습식 산화 공정으로써 여기에는 산침지 (acid digestion), 촉매 또는 UV 조사의 존재 또는 부재 하에서의 과산화수소수에 의한 분해 등을 포함하는 화학적 처리 공정과 전극표면에서의 직접적인 산화반응 (electrocatalysis) 또는 전기적인 도움에 의한 간접 산화반응 (electro-assisted catalysis)을 포함하는 전기화학적 처리 공정 뿐만아니라 비교적 광범위하게 사용되지는 않는 임계수에 의한 분해, 광화학적 분해, 전자 빔을 이용한 분해 처리 공정 등이 속한다[3.1.1.2].

이중 전기화학적 공정은 온화한 조건 (상온, 상압)하에서 가동할 수 있고, 적용 및 장치의 설치 등이 비교적 쉬우며, 원격 조작 및 반응의 제어가 용

이하에 방사능 분위기에서 일상적으로 사용될 수 있는 장점이 있다. 특히 전기화학적으로 만들어지는 산화 매개체 (mediator)를 사용한 전기화학적 매개산화 (Mediated Electrochemical Oxidation, MEO) 공정은 초우라늄 산화물과 같은 난용성 방사능 물질을 용해시키는 능력도 있어, 본 연구에서 대상으로 하고있는 유기성 고체폐기물의 분해에 매우 적절한 공정으로 판단된다. 전기화학적 매개산화 공정은 전해조의 양극에서 매개체 (mediator)를 산화시키고, 산화된 매개체는 전해질의 bulk 내에서 유기물을 산화시켜 분해하는 수용성 공정으로써, 이 공정을 통해 유기물은 거의 완전히 파괴되고, 궁극적으로는 유기물중의 탄소와 수소가 이산화탄소와 물로 전환되어 거의 대부분 무기물화 된다[3.1.1.3.]. 이 기술에 대한 연구는 화학적으로 유해한 물질과 방사능을 띤 물질이 혼재하고 있는 혼성폐기물을 대상으로 하여 영국의 AEA와 미국의 PNNL 및 LLNL이 중심이 되어 심도있게 수행되고 있다[3.1.1.4.~3.1.1.9.]. 이 공정은 유해하면서 방사능을 함유한 물질을 수용상에서 처리하여 용해시킴으로써 수용상에 가뒀을 수 있으며, 조업 온도가 낮고 (80℃ 이하) 상압에서 운전되기 때문에 원천적으로 안전한 공정이라고 말할 수 있다. MEO 공정에 있어서 매개체로는 Ce^{3+}/Ce^{4+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , Co^{2+}/Co^{2+} 및 Ag^{+}/Ag^{2+} 등이 사용되고 있으며[3.1.1.10~3.1.1.13], 이들 중 거의 가역적인 Ag^{+}/Ag^{2+} 전극쌍이 가장 많이 사용되고 있다. 특히 Ag(I) 이온은 무기물 및 유기물의 양극산화에 대하여 매우 좋은 촉매 특성을 보여주는 것으로 알려지고 있다. 가장 일반적인 매개체와 전해질의 조합으로서는 은-질산계가 사용되고 있다.

본 연구의 최종목표는 초우라늄 및 핵분열생성물로 오염된 여러 가지 유기성 고체폐기물의 상온 분해처리 및 중·고준위의 유기성 폐기물을 저준위의 일반 방사성폐기물로 전환시키기 위한 MEO 공정을 개발하는데 있으며, 이를 위한 일차년도 연구로써 은-질산계를 사용하는 MEO 공정의 타당성을 검증하기 위하여 셀룰로오스류 (산업용 종이 와이프스), 플라스틱류 (일회용 폴리에틸렌 장갑 및 폴리프로필렌 실험가운) 및 고무류 (Latex

장갑)에 대한 산화분해 거동을 조사하고 분해성능을 평가하였다.

(2) 이론적 배경

(가) 전기화학적 매개산화공정

전기화학적 매개산화 공정은 전해용액 중의 어떤 화학종 (예를 들면 유기물)과 반응하게 되는 산화제가 양극표면에서 전기화학적으로 생성되는데 기초를 두고 있다. 전기화학적으로 활성인 금속이온들은 전극표면에서 반응식 (3.1.1.1)과 같이 낮은 산화가 상태에서 더 높은 산화가 상태로 산화되며, 용액내에서 반응식 (3.1.1.2)와 같이 유기물과 반응함으로써 자신은 다시 환원된다[3.1.1.3]. 이 환원된 금속이온은 다시 전극표면에서 산화됨으로써 재생되어 연속적으로 유기물과 반응하게 된다.



본 연구의 대상이 되는 산화제로써 Ag(II)는 서로 분리되어 있는 전해 반응조의 음극과 양극사이에 전류를 흘려줌에 의해서 연속적으로 생성되고, 유기폐기물은 전극표면에서 생성되는 Ag(II)와 계속적으로 반응하여 이산화탄소와 무기물로 전환된다. 전기화학적으로 재생되는 Ag(II)에 의한 매개산화 개념도를 Fig. 3.1.1.1에 수록하였다.

질산전해질에서 산화제로 Ag(II)를 사용하는 전기화학적 매개산화에 대한 화학반응은 다음과 같은 양극 및 음극반응으로 나타낼 수 있다. 먼저 전해반응조의 양극표면에서 Ag(I)는 Ag(II)로 산화된다.



상기 반응 (3.1.1.3)의 산화환원 전위는 표준 수소전위에 대해서 1.98 V 로써 매우 강력한 산화력을 지니고 있다[3.1.1.14]. 이렇게 높은 전극전위는 Ag(II)가 유기물을 공격하여 궁극적으로는 유기물중의 유기탄소를 이산화탄소로 전환시킬 수 있다는 것을 의미하고 있다. 질산용액 내에서 Ag(II)는 유기물이 존재

하지 않는 경우 암갈색의 착화물인 AgNO_3^+ 로 존재하게 된다[3.1.1.15].

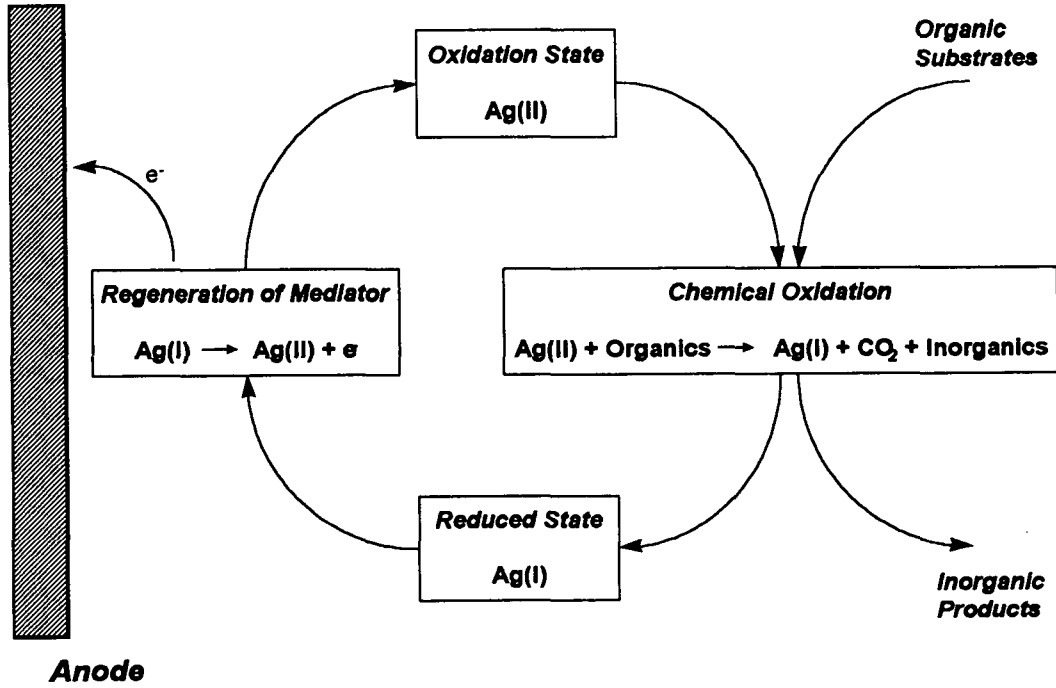
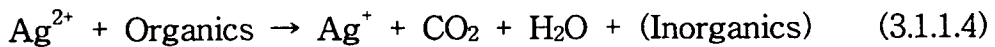


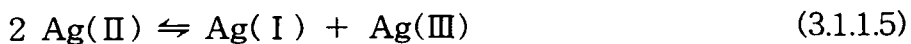
Fig. 3.1.1.1. Concept of MEO using electrogenerated Ag(II).

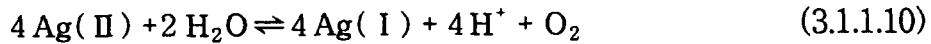
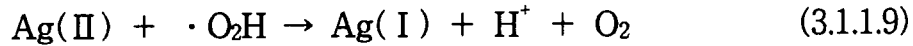
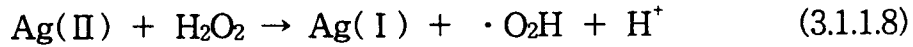
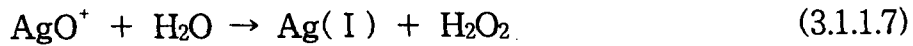
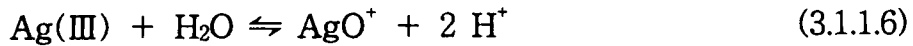
상기 (3.1.1.3)의 양극반응에 의해 생성된 Ag(II)는 전해질 내에 유기물질이 있는 경우 유기물과 반응하여, 유기물을 이산화탄소와 물로 분해시킨다.



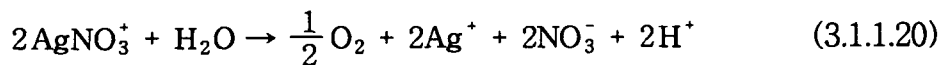
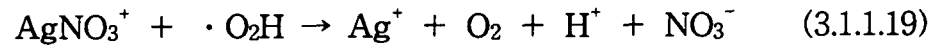
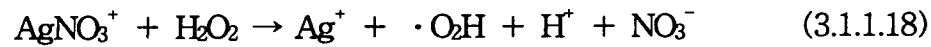
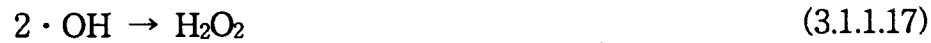
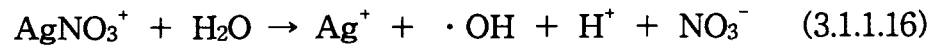
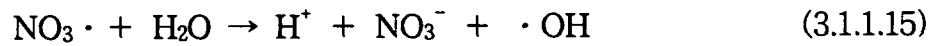
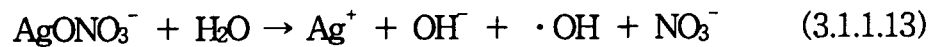
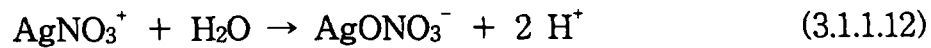
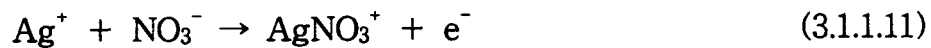
그러나 Ag(II)의 농도, 산의 농도, 유기물의 농도와 종류에 따라 산소와 일산화탄소가 발생하기도 한다. Ag(II)에 의한 유기물의 산화분해 반응은 양극에서 생성된 Ag(II)가 직접적으로 유기물을 분해시키는 것과 Ag(II)와 물과의 반응으로 생성되는 $\cdot\text{OH}$ 와 같은 여러 가지 라디칼에 의한 것으로 분류할 수 있다. Ag(II)와 물과의 반응은 Ag(II)의 농도에 따라 다음과 같이 두 가지 반응기구를 따라 진행된다고 보고되고 있다[3.1.1.16].

(i) 이차 반응 ($\text{Ag(II)} > 1 \times 10^{-4} \text{ M}$)

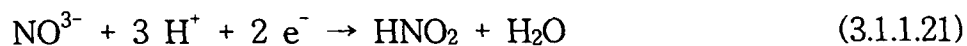




(ii) 일차 반응 ($\text{Ag(II)} < 1 \times 10^{-4} \text{ M}$)



반응 (3.1.1.4)에 의해서 분해되는 유기물중의 수소원자 또는 물은 수소 이온으로 전환되어 전기삼투압에 의해서 격막을 통해 음극으로 이동되고, 이것은 음극 전해질인 질산과 반응하여 다음과 같이 질산을 아질산으로 환원시킴과 동시에 물을 생성시킨다[3.1.1.4, 3.1.1.17~3.1.1.19].



따라서 양극전해용액 내에서는 물이 소모되고 음극전해용액 내에서는 물이 생성된다. 음극반응에 의해서 생성된 아질산이 축적되면 계속적으로 분해되어 반응 (3.1.1.22)와 같이 NO_x 를 생성시킨다. 일반적으로 질산 5 M

이상에서는 NO_x를 포함한 NO가 (3.1.1.23)과 같은 반응에 의해 용이하게 아질산으로 회수된다고 알려져 있다[3.1.1.9].



아질산은 다음과 같이 산소와 접촉시킴에 의해 질산으로 재생함으로써 NO_x의 생성을 억제할 수 있다[3.1.1.4, 3.1.1.17, 3.1.1.20].



이 공정에서 매개산화제로 사용하는 은이나 전해질로 사용하는 질산의 소모는 전혀 없으며, 단지 소모되는 것은 양극에서 Ag²⁺를 생성시키기 위해 소모되는 전력 및 음극에서 환원된 아질산을 질산으로 전환시키는데 사용되는 산소뿐이다. 따라서 MEO 공정의 총괄 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다[3.1.1.4].

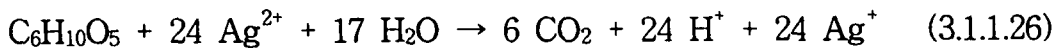


상기 반응은 소각 반응과 같지만 소각에 비해서 저온 저압에서 운전될 수 있고, 반응을 쉽게 제어할 수 있으며, 유해한 기체의 방출문제가 없다는 차이가 있다[3.1.1.23].

(나) Ag(II)에 의한 유기물의 분해

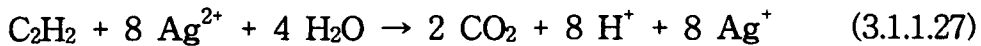
유기성 고체폐기물 중 본 연구의 대상은 cellulose, polyethylene (PE), polypropylene (PP) 및 Latex로써 Ag(II)에 의한 분해 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

먼저 cellulose는 (C₆H₁₀O₅)_x의 화학식으로 이루어진 직선-사슬구조의 탄수화물이며, 여기서 반복되는 단량체인 C₆H₁₀O₅는 양극에서 생성되는 Ag(II)에 의해 다음과 같이 완전 산화분해 된다[3.1.1.9].



C₆H₁₀O₅는 분자량이 162 g/mol 로써, 상기 반응식 (3.1.1.26)에서 162 g의 cellulose를 분해하는데 24 moles의 Ag(II)가 필요함을 알 수 있으며, 이 공정을 통해 6 moles의 이산화탄소가 발생된다.

PE는 (-C₂H₂-)_x의 화학식으로 이루어진 고분자 화합물으로써 반복되는 단량체인 C₂H₂는 양극에서 생성되는 Ag(II)에 의해 다음과 같이 완전 산화 분해 된다.



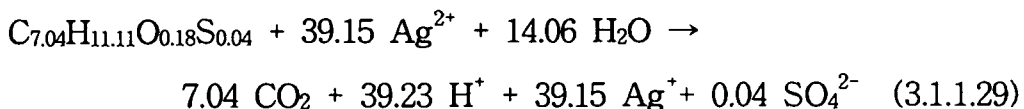
C₂H₂는 분자량이 26 g/mol 로써, 상기 반응식 (3.1.1.27)로부터 26 g의 PE를 분해하는데 8 moles의 Ag(II)가 필요함을 알 수 있으며, 이 공정을 통해 2 moles의 이산화탄소가 발생된다.

PP는 (-C₃H₆-)_x의 화학식으로 이루어진 고분자 화합물으로써 반복되는 단량체인 C₃H₆는 양극에서 생성되는 Ag(II)에 의해 다음과 같이 완전 산화 분해 된다.



C₃H₆는 분자량이 42 g/mol 로써, 상기 반응식 (3.1.1.28)로부터 42 g의 PE를 분해하는데 12 moles의 Ag(II)가 필요함을 알 수 있으며, 이 공정을 통해 3 moles의 이산화탄소가 발생된다.

또한 본 연구에서 사용한 latex의 화학적 구조식은 C_{7.04}H_{11.11}O_{0.18}S_{0.04}로써, Ag(II)에 의해 다음과 같이 완전 산화 분해 될것으로 예상된다.



따라서 C_{7.04}H_{11.11}O_{0.18}S_{0.04}의 분자량은 99.92 g/mol로써, 99.92 g이 latex를 완전히 분해 시키기 위해서는 39.15 moles의 Ag(II)가 필요하고, 이 공정을 통해 7.04 moles의 이산화탄소가 발생된다.

(다) 전기화학적 Ag(II)의 생성

이미 언급한 바와 같이 162 g의 cellulose를 분해하는데 24 moles의 Ag(II)가 소요된다. 1 mole 의 Ag(II)를 생성시키기 위해서는 96,485 C 의 전력이 소요되므로, 24 moles의 Ag(II)를 생성시키기 위해서는 2,315,640 C (643.2 A · h)의 전력이 필요하다.

전극표면에서 최대의 전류효율로 Ag(II)를 생성시키기 위해서는 전류밀도가 항상 한계전류밀도 이하로 유지되어야 한다. 평판형 흐름 전해셀에서 한계전류밀도, i_L 는 다음과 같이 양극으로의 Ag(I)의 flux에 의해 결정되는 식으로 표현된다[3.1.1.21].

$$i_L = z F C_{Ag(I)} (D/L) Nu \quad (3.1.1.29)$$

여기서, $C_{Ag(I)}$ 는 Ag(I) 이온의 농도, mol/l, D는 확산계수, cm^2/sec , F는 Faraday 상수, 96,485 C/mol, L은 전극의 길이, cm, Nu는 Nusselt number 이고 z 는 전극으로부터 이동되는 전자의 수이다. 평판 전극에 대한 Nusselt number는 다음과 같은 상관식으로 나타낼 수 있다[3.1.1.22].

$$Nu = 0.0278 Re^{0.875} Sc^{0.21} \quad (3.1.1.30)$$

여기서, Re는 Reynolds number 이고 Sc는 Schmidt number 이다. 본 연구에서는 이와 같은 상관식을 사용하여 온도 및 질산농도의 변화에 따른 한계전류밀도를 계산하였으며, 대표적인 결과를 Fig. 3.1.1.2에 수록하였다. 은-질산계에서 Ag(II)의 생성에 대한 한계전류밀도는 식(3.1.1.29) 및 (3.1.1.30)에서 알 수 있듯이 은의 농도 및 유속에 직접적으로 비례하며, Fig. 3.1.1.2에서 볼 수 있듯이 질산농도 증가에 따라 약간씩 감소하지만 온도 증가에 따라 지수 함수적으로 증가하는 경향을 보인다. 따라서 흐름 전해셀에서 양극 전해용액의 은의 농도, 유속 및 온도를 증가시킬수록 조업 전류 범위를 증가시킬 수 있다.

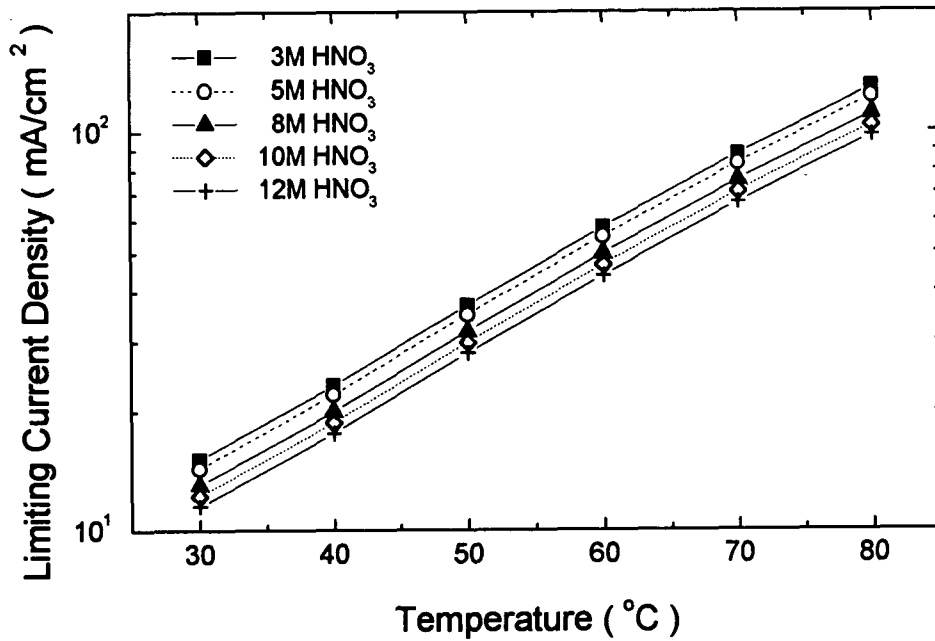


Fig. 3.1.1.2. Limiting current density versus temperature with variation of nitric acid concentration.

(3) 실험

(가) 실험장치

전해셀의 양극과 음극사이에 일정한 전류를 흘려줌에 의해서 연속적으로 생성되는 Ag(II)에 의한 유기성 고체폐기물의 전기화학적 매개산화 분해가 Fig. 3.1.1.3에 수록된 실험장치를 사용하여 수행되었다. 본 연구에 사용된 실험장치는 유기성 고체폐기물의 전기화학적 분해장치부와 분해생성물인 이산화탄소를 정량하는 분석장치부로 이루어진다.

전기화학적 분해장치는 양극실과 음극실이 Nafion 117 양이온교환 격막에 의해서 분리된 흐름 전해셀 (flow electrolysis cell)을 사용하였으며, 이때 양극 및 음극실의 규격은 $0.03 \times 0.12 \times 0.002$ m 이다. 양극 및 음극 재료로는 각각 면적이 19.5 cm^2 (가로 3 cm, 세로 6.5 cm)의 Pt 를 사용하였다. 양극 및 음극 전해용액 공급조를 실험온도로 항상 유지되는 물중탕에 설치하여

항온이 유지되도록 하였으며, 음극용액 공급조내로 일정하게 공기를 불어 넣어 줌으로써 분해반응 동안 음극에서 생성되는 아질산을 질산으로 전환 시킴과 동시에 아질산이 더욱 분해됨에 기인하는 질소 산화물의 생성이 억제 되도록 하였다.

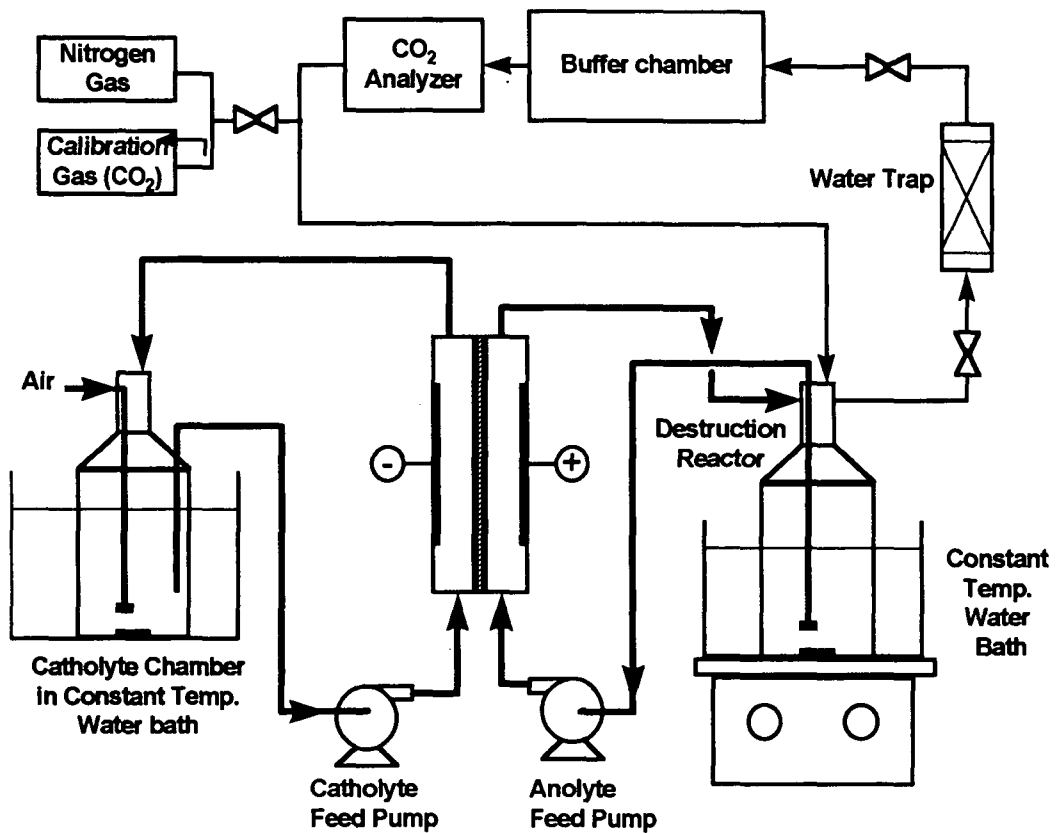


Fig. 3.1.1.3. Experimental apparatus for the MEO of organic solid wastes.

(나) 실험조건 및 방법

본 연구에서는 유기성 고체폐기물의 대체 폐기물로 셀룰로오스 물질과 플라스틱 류 및 고무류를 대상으로 분해실험을 수행하였다. 모든 유기성 고체폐기물의 분해실험은 양극전해질 농도, 온도, Ag 농도 및 전해전

류를 변화시켜가며 수행하였으며, 양극 전해용액의 공급속도는 1 liter/min 이 되도록 하였다. 양극 및 음극 전해용액의 부피는 각각 250 ml 가 되도록 미리 준비한 전해용액을 채웠으며, 여기에 분해 대상물인 유기성 고체폐기 물을 일정량 투입한 다음 power supply를 사용하여 정전류를 흘려 보내줌으로써 분해실험을 개시하였다. 이때 양극과 음극사이의 전압은 실험조건에 따라 0.9~1.3 V를 유지하는 것으로 나타났다. 음극 전해용액은 8 M 질산에 양극용액에서 사용하는 Ag농도와 동일하게 Ag 농도 조절하여 반응중 Ag(I) 이온이 양극에서 음극으로 이동되는 것을 억제하였다. 셀룰로오스 물질로는 Aldrich 사의 AR급 셀룰로오스 (~20 μ m 분체)와 유한킴벌리 사의 산업용 종이와이퍼인 KIMWIPES[®]를, 플라스틱류로는 롯데알미늄(주) 제품인 polyethylene (PE) 재질의 일회용 위생장갑과 유한킴벌리 사의 폴리프로필렌 (PP) 재질의 일회용 방호복인 Clean Guard[®]를, 고무류로는 서흥산업(주)의 의료용 라텍스 고무장갑인 Skin Angel[™]을 각각 사용하였다. 각각의 분해대상 물질의 화학적 조성은 원소분석기 (C, H, N, S : Elemental Analysensystem GmbH Vario EL; O : Carlo-Erba)를 통해 정량하였으며, 그 결과는 Table 3.1.1.1에 수록하였다.

Table 3.1.1.1 Ultimate analysis of organic materials

(Unit : wt%)

Element Organics	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Oxygen	Sulfur
KIMWIPES [®]	42.0	6.5	-	51.5	-
PE 장갑	86.3	13.7	-	-	-
PP 방호복	79.3	19.2	-	1.5	-
고무장갑	84.6	11.2	-	2.8	1.4

실험조건으로써 전해전류는 100~1000 mA, 양극전해질 농도는 3~10 M, Ag 농도는 0.1~0.5 M, 온도는 30~80 $^{\circ}$ C 범위로 변화시켜가며 그 영향을 조

사하였다.

(다) 분석 및 평가

유기성 고체폐기물의 분해거동을 조사하기 위하여 분해실험시 발생하는 이산화탄소는 CO₂ 분석기 (ZFR type, Fuji Electric)를 사용하여 연속적으로 측정하였다. 실험이 종료된 후 잔류 미반응 유기물을 정량하기 위하여 양극용액을 채취하여 TOC를 분석하였다. 이 결과를 통해서 유기성 고체폐기물의 유기탄소가 이산화탄소로 전환되는 비율로 나타낸 분해효율 및 이산화탄소를 생성시키는데 요구되는 이론적 전기량과 실제 공급한 전기량을 비교하여 계산된 전류효율을 평가하였다.

(4) 결과 및 고찰

(가) 셀룰로오스 물질의 분해

① 은 농도의 영향

전류밀도 5.1 mA/cm², 질산농도 5 M, 온도 25 °C 에서 AgNO₃ 농도를 0.25, 0.5 및 1.0 M로 변화 시켜가며 셀룰로오스 입자의 분해거동을 조사하였다. 사용한 전류밀도는 AgNO₃ 농도가 0.25 M 인 경우에는 한계전류밀도의 85 %, 0.5 M인 경우에는 42.5 %, 그리고 1.0 M 인 경우에는 21.2 % 로서, 모든 실험은 한계전류밀도 이하에서 수행하였다. 이때 사용한 셀룰로오스 입자의 양은 0.077 g 이었다. 반응 시간에 따라서 셀룰로오스 입자가 이산화탄소로 분해되는 거동은 Fig. 3.1.1.4에 나타내었다. 셀룰로오스는 Ag²⁺를 사용하는 전기화학적 매개산화에 의해서 완전히 분해되었으며, 그 분해거동은 AgNO₃ 농도의 변화에 무관함을 보였다.

Ag²⁺에 의한 유기물의 산화분해 반응은 양극에서 생성된 Ag²⁺가 직접적으로 유기물을 공격하여 분해시키거나 Ag²⁺와 물과의 반응으로 생성되는 ·OH와 같은 라디칼에 의한 분해 반응기구를 따른다고 알려져 있다 [3.1.1.4]. Ag²⁺와 물과의 반응으로 인한 ·OH의 생성은 용액중에 존재하

는 Ag^+ 의 농도에 의존하게 되고, Ag^+ 의 농도가 증가할수록 그 생성속도가 감소한다[3.1.1.16]. 따라서 본 실험의 결과를 볼 때, 동일한 전류밀도 하에서 Ag^{2+} 의 생성속도는 동일하게 되지만 $\cdot\text{OH}$ 의 생성속도는 Ag^+ 의 농도가 클수록 느리게 된다. 그럼에도 불구하고 셀룰로오스 입자의 분해거동이 Ag^+ 의 농도에 무관한 것은 셀룰로오스의 분해가 $\cdot\text{OH}$ 에 의해서 라기 보다는 주로 Ag^{2+} 의 공격에 의해 발생한다고 할 수 있다.

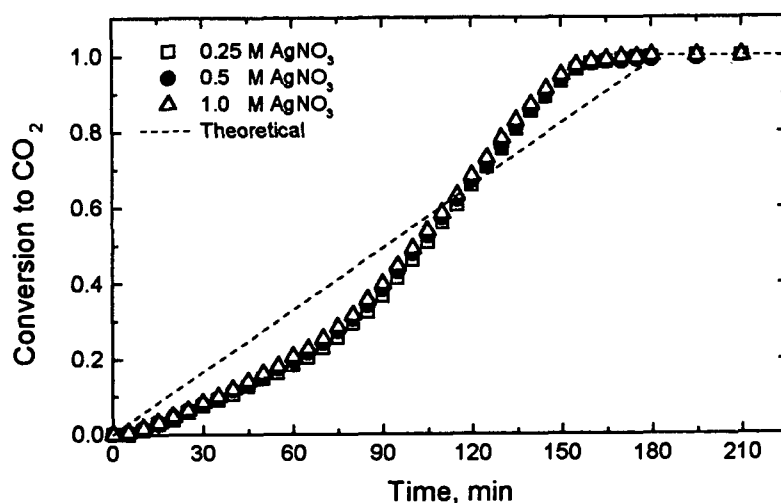
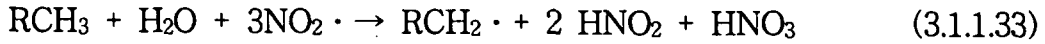
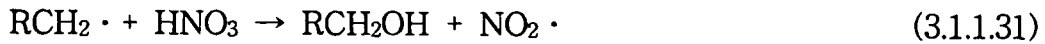


Fig. 3.1.1.4. Effect of AgNO_3 concentration on the MEO of cellulose.

Fig. 3.1.1.4에 도시한 점선은 반응식 (3.1.1.26)을 기초로 Faraday 법칙을 적용하여 이론적으로 계산한 셀룰로오스 입자의 분해거동을 나타낸 것으로, 실제 셀룰로오스의 분해거동을 이론적 거동과 비교해 볼 때 분해반응 초기에는 분해율이 이론값에 미치지 못하지만 분해율이 60%를 지나면서 이론값 보다 더 커지는 현상을 보인다. 분해율이 이론값 보다 큰 경우는 전해반응 이외에 다른 화학적 반응이 존재할 때 가능하다. Pierce 등 [3.1.1.23]은 분해반응 중 생성되는 유기라디칼을 포함한 중간생성물이 다음과 같이 질산과 쉽게 반응할 수 있다고 보고하였다.



상기 (3.1.1.31)식과 같이 수소가 결합된 탄소원자에 산소가 결합되면 탄소-수소 결합이 약해지게 되고, 이로 인해 수소원자의 추출에 이은 산화가 더욱 빠르게 진행된다. 따라서 Ag(II)에 의한 산화에 있어서도 분해반응의 후반부에서는 반응생성물이 상기와 같이 질산에 의해 산화되어 전류효율이 이론값 보다 커질 가능성이 있는 것으로 보인다. 질산에 의한 산화 가능성을 확인해 보기 위하여 셀룰로오스가 약 60% 분해되었을 때 전류의 공급을 중지한 다음 이산화탄소의 발생량을 측정해 보았으나 전류의 공급이 중지되자마자 곧바로 이산화탄소의 발생이 중지됨을 알 수 있었고, 이는 전류의 공급이 중단됨과 동시에 반응생성물이 상기 반응식에 의해 반응이 종료되어 더 이상의 반응이 진행되지 않는 것으로 생각된다. 상기 반응에서 만들어진 알코올은 전극표면에서 계속적으로 생성되는 Ag(II)에 의해 이산화탄소로 분해될 수 있다.

② 전류밀도의 영향

질산농도 5 M, AgNO₃ 농도 0.5 M, 온도 50 °C 에서 전류밀도를 12.8, 25.6 및 51.3 mA/cm²로 변화 시켜가며 셀룰로오스 입자의 분해 거동을 조사하였다. 이때 변화시킨 전류밀도는 각각 한계전류밀도의 36.6, 73.2, 146.4%에 해당한다. 반응 시간에 따라서 셀룰로오스 입자가 이산화탄소로 분해되는 거동은 Fig. 3.1.1.5에 나타내었다. 전류밀도가 증가함에 따라 분해속도가 증가되었으며, 이것은 동일한 양을 분해시키는데 있어서 전류밀도가 증가함에 따라 분해시간을 단축할 수 있음을 의미한다. 또한 Fig. 3.1.1.5의 결과를 축적된 총 전력에 대한 분해율의 변화로 재 도시하여 Fig. 3.1.1.6 에 나타내었다.

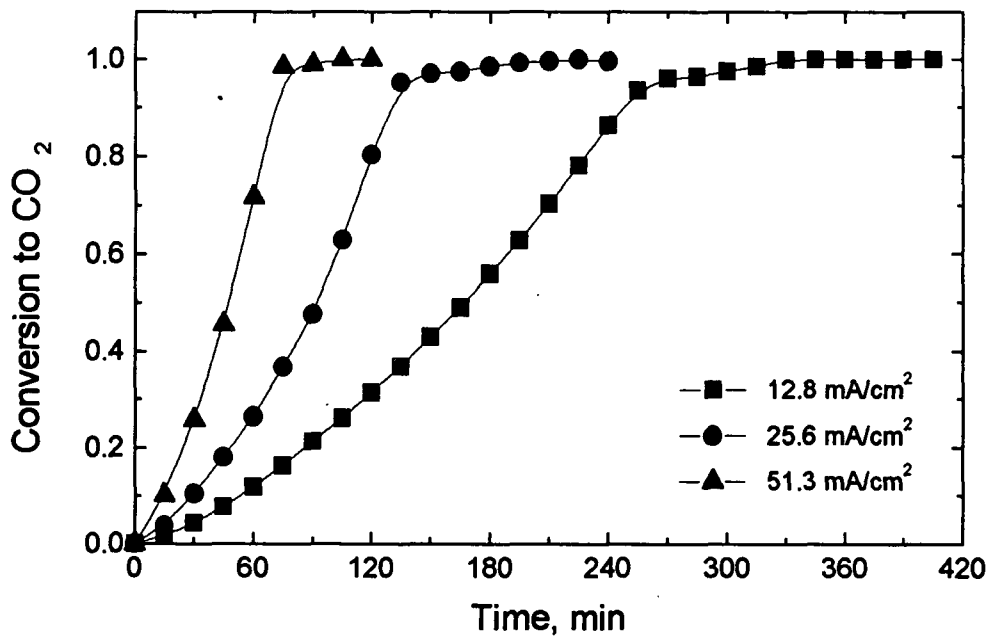


Fig. 3.1.15. Effect of the applied current density on the MEO of cellulose

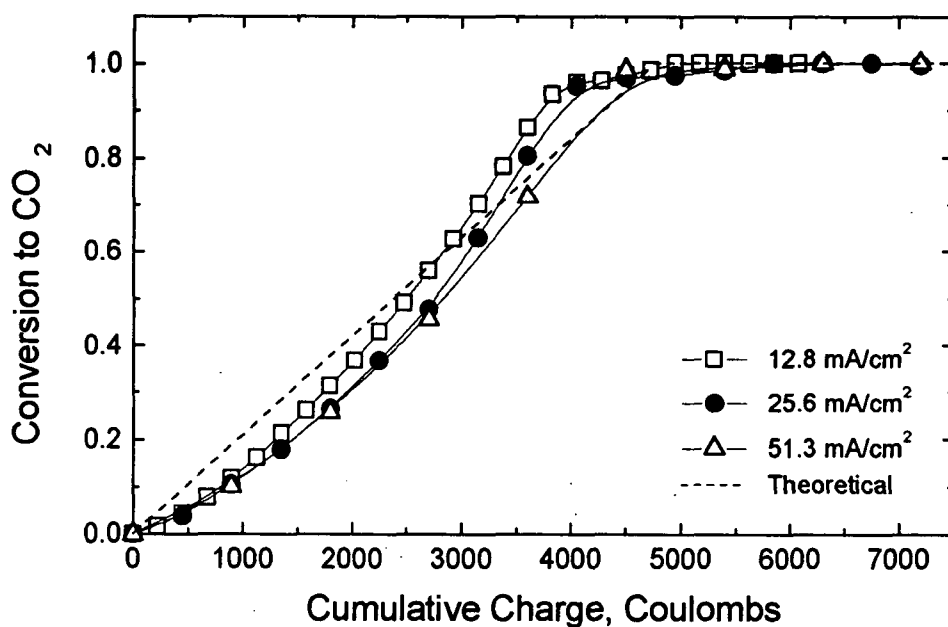
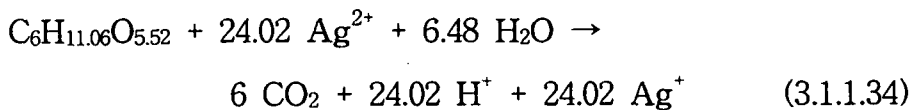


Fig. 3.1.16. Conversion of cellulose to CO₂ plotted against cumulative charge.

전류효율이 100%라고 가정하고 이론적으로 계산한 분해거동 곡선은 Fig. 3.1.1.6에 점선으로 도시하였으며, 이것과 비교해서 계산한 공정의 전류효율은 전류밀도 12.8 mA/cm² 에서는 96 %, 25.6 mA/cm² 에서는 81 %, 51.3 mA/cm² 에서는 76 % 로써 전류밀도가 낮을수록 전류효율은 증가하는 경향을 보여주고 있다. 정전류 방식의 전해에 있어서는 전류밀도가 증가함에 따라 일반적으로 부반응에 의하여 전류효율이 감소한다. 특히 한계전류밀도 이상에서는 물의 산화와 같은 부반응이 발생하여 전류효율이 감소되며, 한계전류 이하에서 전류밀도의 증가에 따라 전류효율이 감소하는 것은 이미 앞에서 언급했던 것처럼 Ag²⁺와 물의 반응에 의한 결과로 해석할 수 있다. 즉, 전류밀도가 증가할수록 Ag²⁺의 생성속도가 증가하게 되고 이로 인해 물과의 반응속도가 증가하게 되어 결과적으로 전류효율이 감소되는 현상을 보인다.

셀룰로오스 입자의 분해에 이어 실제 유기성 고체폐기물으로써 산업용 종이 wipes를 대상으로 질산농도 5 M, AgNO₃ 농도 0.5 M, 온도 50 °C 에서 전류밀도를 12.8, 25.6 및 51.3 mA/cm² 로 변화 시켜가며 분해거동을 조사하였다. 가해준 총 전력에 따라 종이 wipes가 이산화탄소로 분해되는 거동을 Fig. 3.1.1.7에 나타내었으며, 셀룰로오스 입자의 분해시와 마찬가지로 완전히 이산화탄소로 분해됨을 알 수 있었다. 종이 wipes의 화학식은 C₆H_{11.06}O_{5.52}로써 Ag²⁺에 의해 다음과 같이 완전 산화 분해된다.



반응식 (3.1.1.34)에 기초하여 계산한 이론적인 종이 wipes의 분해거동 곡선은 Fig. 3.1.1.7에 점선으로 나타내었다. 셀룰로오스 입자의 분해 시와 유사하게 분해율 60% 이상에서 분해율이 이론치 보다 높아지며, 전류밀도의 증가에 따라 전류효율이 다소 감소하였다. 종이 wipes는 실험범위 내에서 90 % 이상의 전류효율로 분해 되었다.

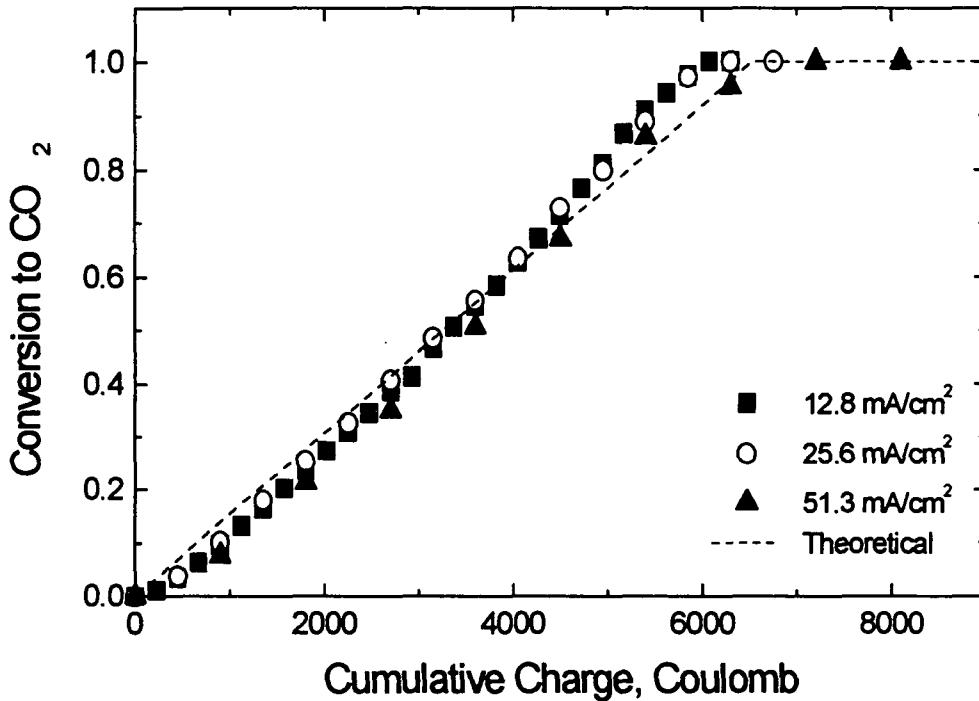


Fig. 3.1.1.7. Effect of the applied current density on the MEO of paper wipes.

③ 질산 농도의 영향

전류밀도 12.8 mA/cm^2 , AgNO_3 농도 0.5 M , 온도 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 질산 농도를 $3, 5, 7$ 및 10 M 으로 변화 시켜가며 셀룰로오스 입자의 분해거동을 조사하였다. 반응 시간에 따라서 셀룰로오스 입자가 이산화탄소로 분해되는 거동은 Fig. 3.1.1.8에 나타내었다.

질산의 농도가 5 M 이하에서는 분해거동에 큰 차이를 보이지 않으나, 5 M 이상에서는 질산의 농도 증가에 따라 분해속도가 약간씩 느려지는 경향을 보이고 있다. 종이 wipes의 분해 역시 셀룰로오스 입자의 분해결과와 동일하게 질산의 농도 증가에 따라 분해속도가 약간씩 느려지는 경향을 나타내었다. 이와 같은 거동은 Almon과 Buchanan[3.1.1.4]이 수행했던 Ag^{2+} 에 의한 TBP의 분해 시와 유사하다. 이들은 질산의 농도가 4 M 이

상을 초과하면 용액중의 Ag^+ 및 Ag^{2+} 의 반응도가 감소함으로 인해 분해 속도가 감소한다고 하였다.

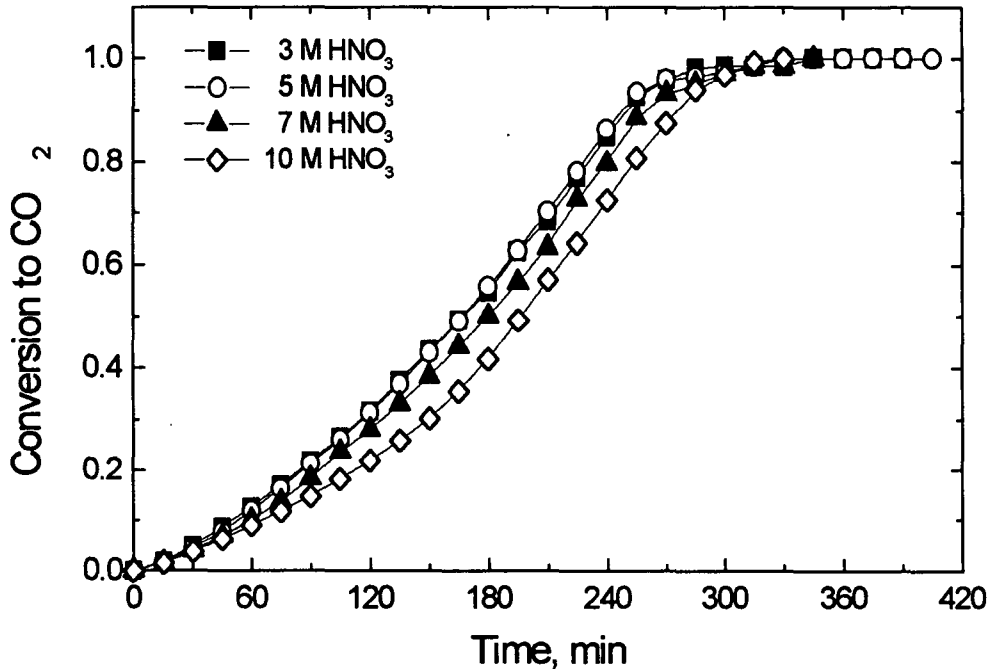


Fig. 3.1.1.8. Effect of the nitric acid concentration on the MEO of cellulose

유기물의 Ag^{2+} 에 의한 분해 반응의 예로 acetic acid의 분해를 생각해 보면, 맨 먼저 Ag^{2+} 가 acetic acid의 COH를 공격하여 수소원자를 추출함으로써 이산화탄소와 유기 라디칼이 생성되고, 유기 라디칼에 OH 라디칼이 첨가반응을 일으켜 methanol이 생성된다. 이 methanol은 다시 Ag^{2+} 에 의해 수소원자가 추출되어 formaldehyde가 되며, 이어 OH 라디칼이 다시 첨가반응을 일으켜 formic acid로 된 다음 또다시 Ag^{2+} 의 공격에 의해 이산화탄소로 완전 분해되는 반응기구를 따른다[3.1.1.24]. 그러나 질산 농도가 높아지게 되면 acetic acid의 C=O에 수소이온이 첨가되는 반응 ($\text{C}=\text{O} + \text{H}^+ = \text{C}^+=\text{OH}$) 으로 인해 acetic acid가 다소 양전하를 띠게 됨으로써 Ag^{2+} 의 반응도가 감소하여

분해속도가 감소하게 된다. 따라서 결사슬 OH가 많이 존재하고 있는 셀룰로오스의 구조를 고려해 보면 질산 농도 증가에 따라 분해속도가 다소 감소하는 것을 이와 유사하게 생각할 수 있다.

④ 온도의 영향

전류밀도 12.8 mA/cm^2 , 질산 농도 5 M 및 AgNO_3 농도 0.5 M 에서 온도를 $30, 50$ 및 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 변화 시켜가며 셀룰로오스 입자의 분해거동을 조사하였다. 반응 시간에 따라서 셀룰로오스 입자가 이산화탄소로 분해되는 거동은 Fig. 3.1.1.9에 수록하였다. 셀룰로오스 입자의 분해속도는 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 거의 동일하며, 종이 wipes의 경우에 있어서도 온도의존성은 그다지 크지 않은 것으로 나타났다. 따라서 Ag^{2+} 에 의한 전기화학적 매개산화에 의해 혼성폐기물 중의 유기물을 저온에서 안전하게 분해시킬 수 있음을 본 실험을 통해 확인하였다.

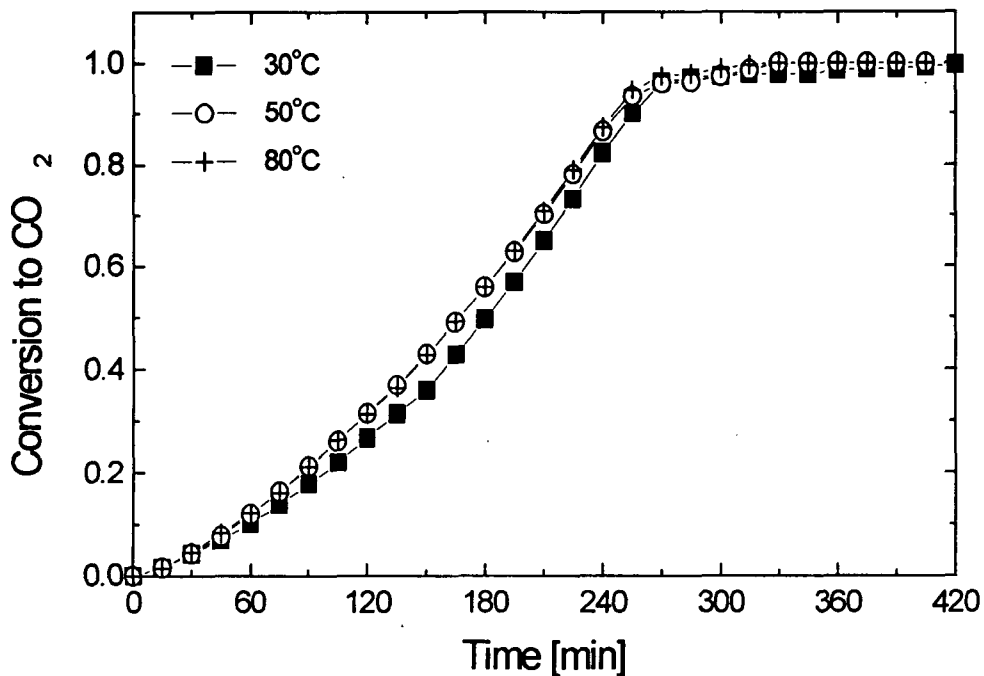


Fig. 3.1.1.9. Effect of temperature on the MEO of cellulose.

(나) 플라스틱 물질의 분해

① Ag(I) 농도의 영향

5.13 mA/cm²의 동일한 전류밀도 하에서 AgNO₃를 용해시켜 조절된 Ag(I)의 농도 변화가 PP 실험가운의 전기화학적 매개산화분해에 미치는 영향을 Fig. 3.1.1.10에 수록하였다. 양극 전해용액의 질산농도는 5 M 이었으며, 온도는 50 °C 를 유지하였고, PP 실험가운의 투입량은 0.04 g 이었다. 본 실험 범위 내에서 PP 실험가운의 전류효율은 Ag(I)의 농도가 0.1 M 에서 가장 크고 0.25 M 에서 0.75 M 사이는 비슷함을 보이고 있다.

포화 탄화수소로 이루어진 폴리프로필렌의 경우는 Ag(II)에 의한 직접적인 산화분해 반응은 어렵고, Ag(II)와 물과의 반응으로 생성되는 ·OH에 의한 수소원자의 추출 (extraction)과 그 자리에 ·OH의 결합 (addition)을 통한 알코올기로의 산화, 나아가서 Ag(II)와 알코올기의 산소가 착화물을 형성하여 산화분해 반응이 이루어지거나 ·OH에 의한 β 탄소의 수소원자가 떨어져나갈 것으로 예상되기 때문에 ·OH의 발생속도는 분해 반응에 상당한 영향을 주게 된다. 동일한 전류밀도에서 Ag(II)의 생성속도는 동일하지만 Ag(I)의 농도 변화는 전극 표면에서 생성되는 Ag(II)가 물과 반응하는 속도에 영향을 미치게 되고[3.1.1.16., 3.1.1.18], 그 결과 ·OH 라디칼의 생성속도가 달라지게 된다. 즉, 동일한 전류밀도 하에서는 Ag(I)의 농도가 낮을수록 물과 Ag(II)와의 반응속도가 빨라지게 되어 ·OH의 발생속도는 증가하게 된다. 따라서 Ag(I)의 농도가 낮은 0.1 M에서의 분해속도가 0.25 M 에서 0.75 M 사이의 분해속도에 비해 빠르게 나타난 Fig. 3.1.1.10의 결과를 놓고 볼 때 ·OH가 분해 반응에 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

전기화학적으로 생성되는 Ag(II)에 의한 PE 장갑의 산화분해 시 완전히나마 약 1080 cm⁻¹ 에서 이차 분해되지 않은 시료를 대상으로 FT-IR 스펙트럼을 조사한 결과, 미세하C-O 결합의 신축진동흡수를 나타내었으며, 이것은 반응중 생성되는 ·OH의 첨가에 의한 것으로 사료된다 (Fig.

3.1.1.11).

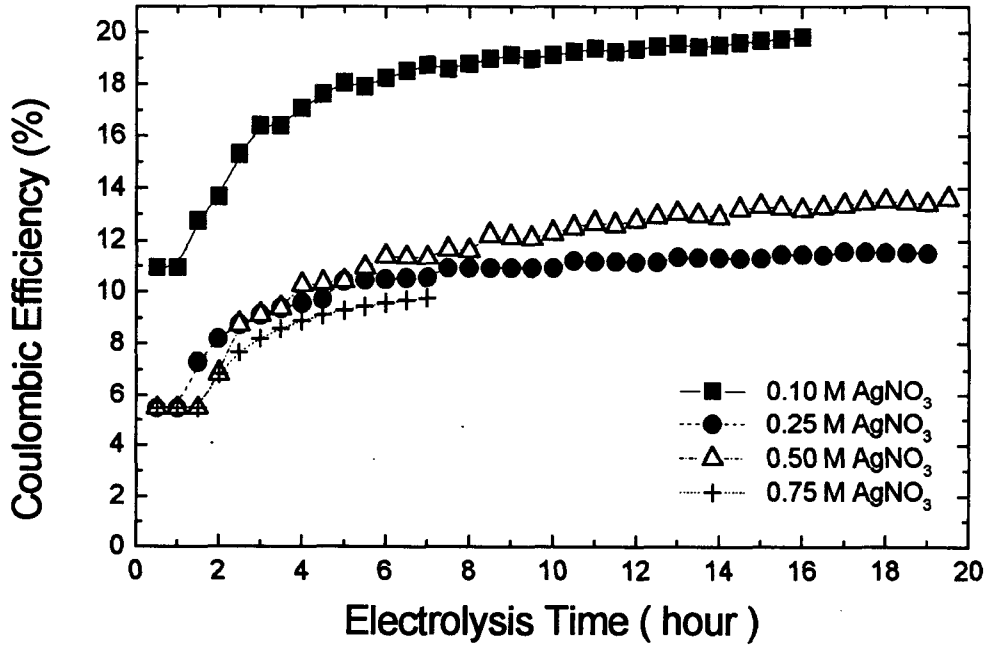


Fig. 3.1.1.10. Current efficiency for the MEO of PP gown as a function of electrolysis time with the variation of Ag(I) concentration.

Fig. 3.1.1.10에서 전류효율은 반응이 진행될수록 증가하지만 6시간 이후부터 기울기가 완만해져 일정한 전류효율에 도달됨을 보였다. Ag(I)의 농도가 0.25 M 에서 0.75 M 사이의 전류효율은 10~14 % 이며, 0.1 M 에서는 약 20 % 로써, 0.1 M 에서의 전류효율이 0.5 M 에서에 비해 약 1.5 배 증가됨을 보였다. 전기화학적으로 생성되는 Ag(II)가 모두 유기물의 분해 반응에만 쓰여진다고 가정하고 Ag(II)의 생성속도와 유기물과의 반응으로 소모되는 속도가 같다면 용액 중에는 Ag(II)의 축적이 없게 되고 전류효율은 100 %가 된다. 그러나 본 실험조건에서는 반응초기부터 Ag(II)의 축적으로 인한 AgNO₃⁺의 형성으로 용액이 암갈색을 나타내었으며, 전류효율은 20% 이하였다. 이는 PP 실험가운의 표면에서의 느린 분해 반응

과 bulk 용액에서 물의 산화에 의한 Ag(II)의 소실에 기인한다[3.1.1.8., 3.1.1.16].

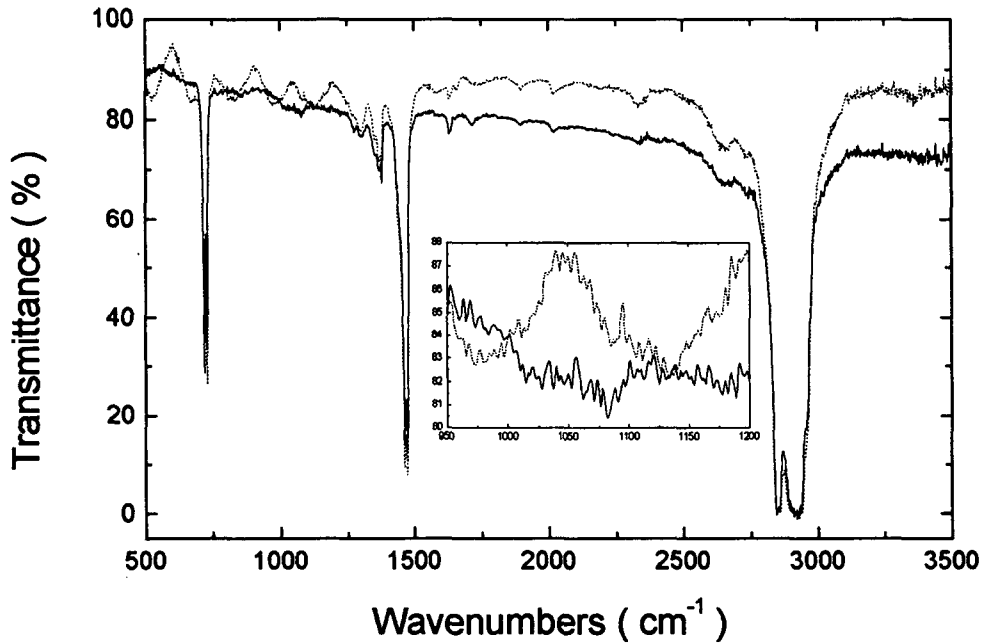


Fig. 3.1.1.11. FT-IR spectra of parent PE glove (----) and partially destroyed one (___) by the MEO.

한편, 0.25 M 에서 0.75 M 사이에서의 분해속도는 비슷하게 나타나고 있지만 0.25 M 에서의 분해속도가 0.1 M 과 0.5 M 사이에 놓이지 않고 오히려 0.5 M 보다 낮게 나타나고 있다. 이는 Ag(I)이 ·OH의 생성속도 뿐만 아니라 유기물 중 수소이온의 일탈에도 영향을 주는 것으로 보인다. 이런 경우 산화분해속도는 Ag(II)와 물과의 반응으로 생성되는 ·OH에 의한 부분과 Ag(I)에 의한 부분의 조합으로 나타날 수 있고, 이로 인해 본 실험 결과와 유사한 거동을 보일 수 있을 것으로 생각된다.

② 플라스틱류 투입량의 영향

유기물이 충분하지 못하여 반응 중 생성되는 ·OH이 PP 실험가

운과 반응하는 외에 자신들끼리의 재조합에 의하여 소모되거나 PP 표면에서의 느린 분해 반응 때문에 Ag(II)가 용액 내에 축적되면 Ag(II)가 물을 산화시켜 산소를 발생[3.1.1.16]시키는데 사용됨으로 인해 공정의 전류효율이 저하된다. 따라서 충분한 양의 PP 실험가운을 투입한다면 그 효율성은 증진될 수 있다. 이를 위하여 5.13 mA/cm²의 동일한 전류밀도 하에서 0.1 M의 AgNO₃가 포함된 50 ℃, 5 M의 질산 용액에서 PP 실험가운의 투입량을 변화 시켜가며 전류효율의 변화를 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 3.1.1.12에 수록하였다.

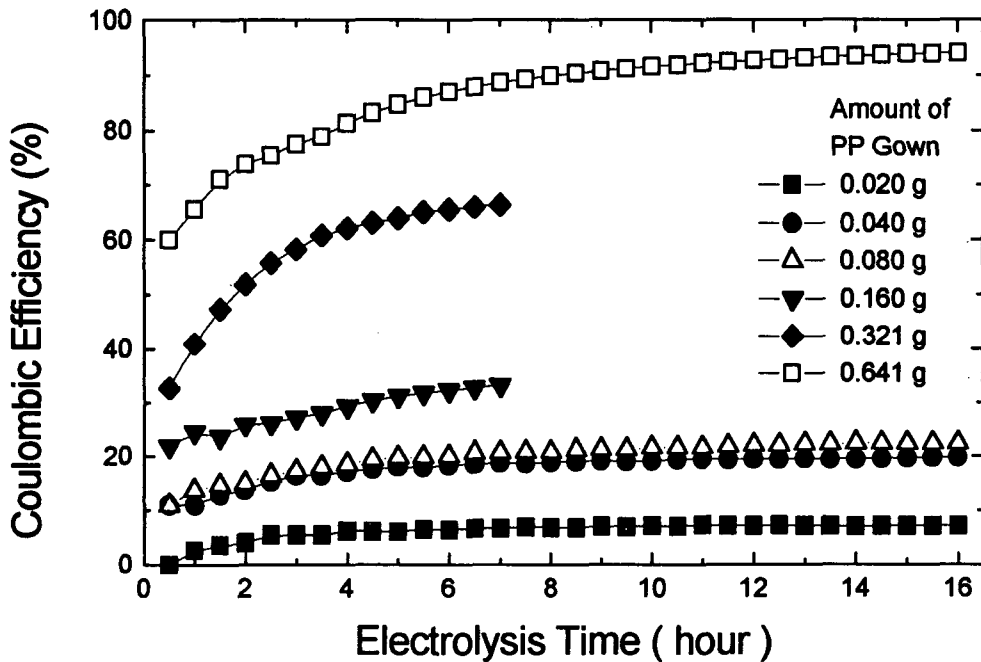


Fig. 3.1.1.12. Current efficiency for the MEO of PP gown as a function of electrolysis time with the variation of input amount of PP gown.

투입량을 증가시킬수록 전류효율은 증가하는 것을 볼 수 있으며, 본 실험에서 투입한 0.641 g의 경우에는 95 % 이상의 전류효율이 되는 것으로 나타났다. 전류를 아무리 장시간 흘려주더라도 Ag(II)의 농도는 가해준 충전

기량에 비례하여 계속 증가되는 것이 아니라, Ag(II)와 물과의 반응으로 인해 일정 수준의 평형에 도달하게 된다. 이때 ·OH의 발생속도 또한 평형에 도달할 것임으로 발생한 ·OH와 반응하기에 충분한 유기물이 공급된다면 전류효율은 거의 100 %에 도달 될 수 있음을 보인다.

투입량에 따른 약 7시간에서의 전류효율을 Fig. 3.1.1.13에 수록하였다. 이 결과로부터 본 실험 조건에서는 약 0.68g를 투입하면 100%의 전류효율로 전기화학적 매개산화분해가 일어날 수 있음을 알 수 있다.

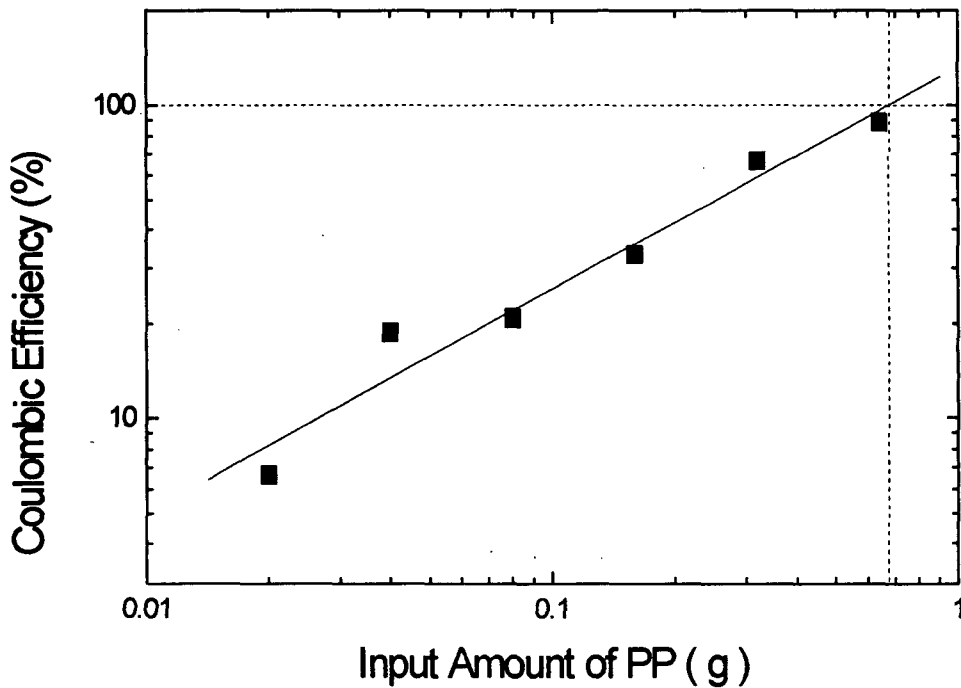


Fig. 3.1.1.13. The effect of the input amount of PP gown on the current efficiency.

PE 장갑의 경우에 있어서는 25.64 mA/cm^2 의 동일한 전류밀도 하에서

0.5 M의 AgNO_3 가 포함된 70 °C, 10 M의 질산용액에서 투입량을 0.08g에서 0.485g 으로 약 6배 증가시킴에 따라 전류효율은 14%에서 58%로 약 4배정도 증가되는 결과를 보여주었으며, 그 결과는 Fig. 3.1.1.14에 수록하였다.

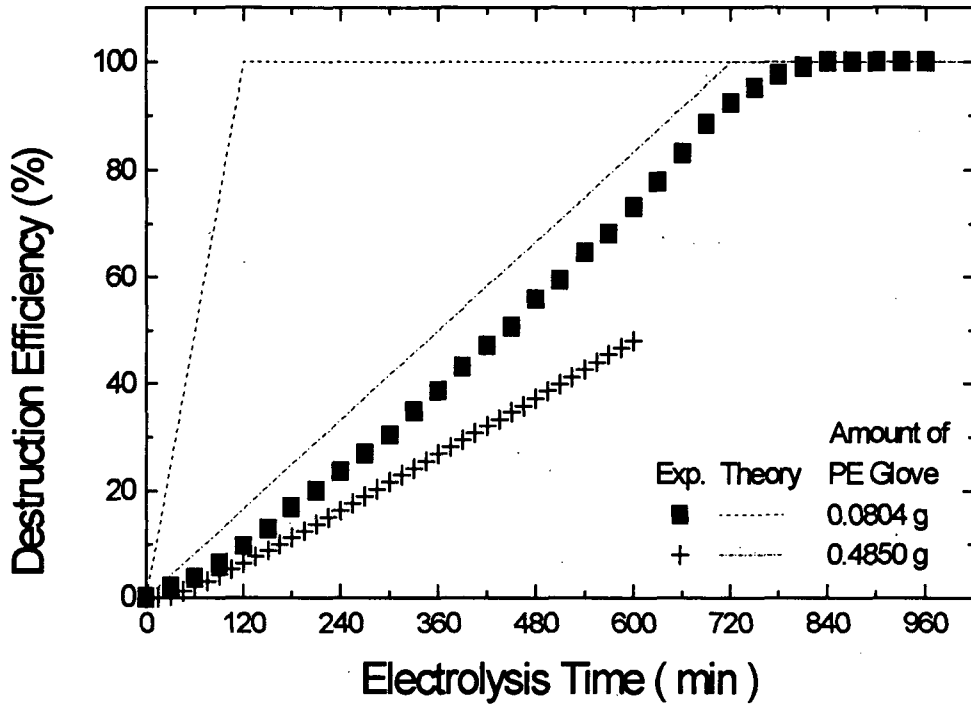


Fig. 3.1.1.14. Destruction efficiency for the MEO of PE glove as a function of electrolysis time with the variation of input amount of PE glove.

③ 전류밀도의 영향

앞절에서 고찰한 Ag(I) 농도와 시료 투입량에 따른 결과를 토대로 전류효율이 100 %에 가깝도록 0.993g의 PP 실험가운을 투입하여 Ag(I) 의 농도가 0.5 M 로 조절된 70 °C, 10 M 질산 전해 용액에서 전류 밀도의 변화에 따른 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 3.1.1.15에 수록하였다. 예측되었던 바와 같이 전류효율은 12.82 mA/cm^2 (한계전류밀도의

18.2 %) 이하의 전류밀도에서는 98 % 이상, 25.64 mA/cm² (한계전류밀도의 36.3 %) 에서는 약 85 %로 비교적 만족할 만한 결과를 얻었다.

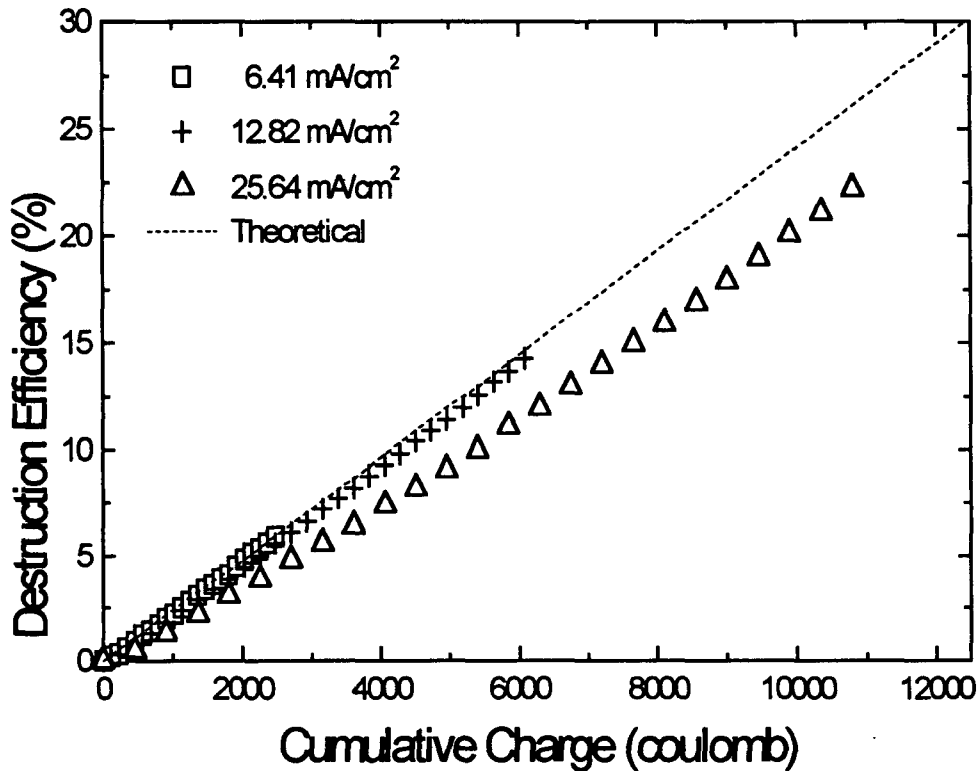


Fig. 3.1.1.15. Destruction efficiency of PP gown as a function of cumulative charge with the variation of applied current density.

④ 질산 농도의 영향

양극 전해용액으로 사용하는 질산의 농도를 각각 5, 7 및 10 M로 변화시켜가며 수행한 PP 실험가운의 전기화학적 매개산화 분해거동을 Fig. 3.1.1.16에 나타내었다. 이때 가해준 전류밀도는 12.82~25.64

mA/cm^2 이었으며, 온도는 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 를 유지하였다.

질산은 유기물질을 직접 산화시키거나 유기물질이 Ag(II) 에 의하여 공격받기 쉽도록 만들어 주는 역할을 한다[3.1.1.6]. Chiba 등은 PE나 PVC의 분해 시 질산의 농도가 클수록 효율이 증진된다고 보고하였다[3.1.1.9]. 본 실험에서도 질산의 농도가 5 M 에서 10 M 로 증가됨에 따라 전류효율은 약 20 % 정도 상승됨을 보였으며, 7 M 이상에서는 거의 영향이 없음을 알 수 있었다.

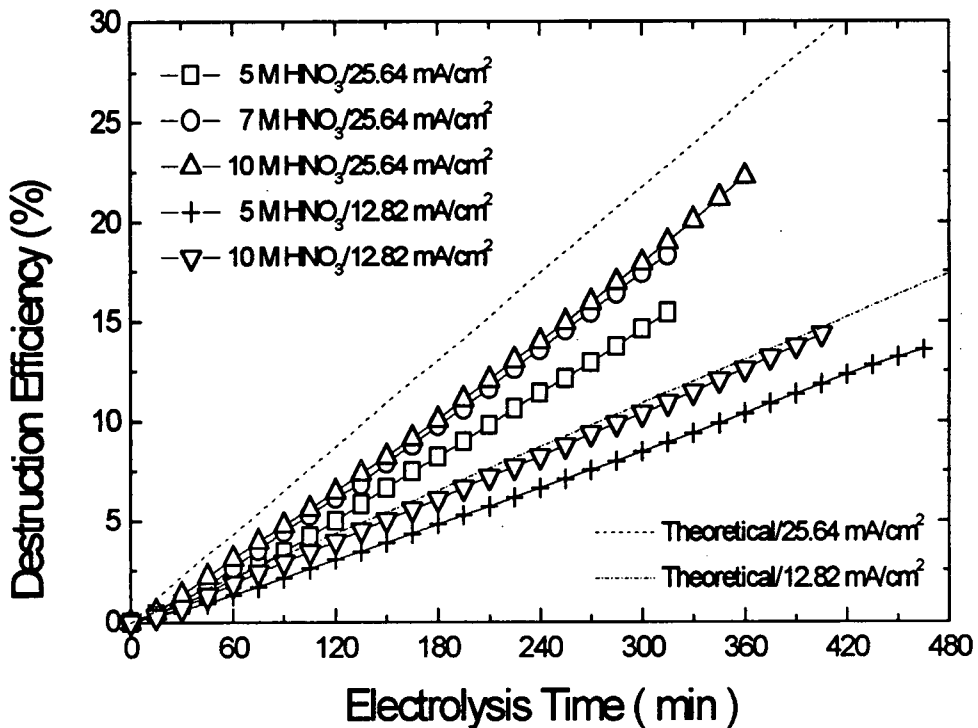


Fig. 3.1.1.16. Destruction efficiency of PP gown as a function of electrolysis time with the variation of nitric acid concentration.

⑤ 온도의 영향

전류밀도 25.64 mA/cm^2 및 0.5 M AgNO_3 를 함유하고 있는 질산 10 M 전해용액 내에서 반응 온도를 $30, 50$ 및 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 변화시켜가며 PP 실험가운의 산화분해거동을 조사하였다. 반응시간에 따라서 PP 실험가운이 이산화탄소로 분해되는 거동은 Fig. 3.1.1.17에 수록하였다.

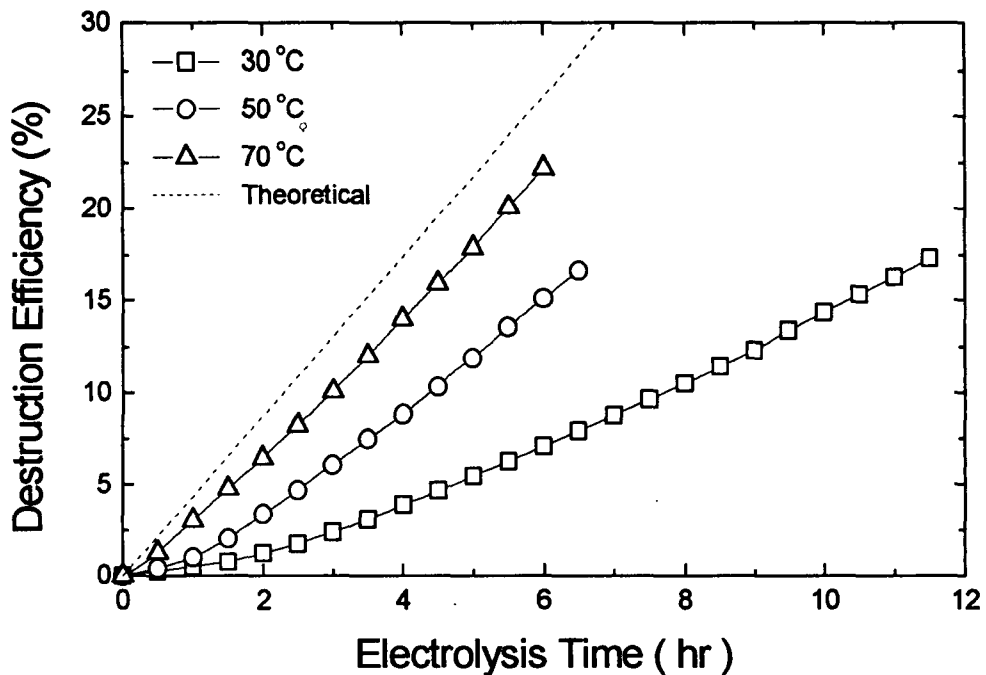


Fig. 3.1.1.17. Destruction efficiency of PP gown as a function of electrolysis time with the variation of temperature.

6시간 동안의 산화분해를 통해 계산된 PP 실험가운의 분해속도는 $30, 50$ 및 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 각각 6.53×10^{-6} , 1.39×10^{-5} 및 $2.05 \times 10^{-5} \text{ g/A} \cdot \text{s}$ 로써, 이로부터 구한 산화분해 반응의 활성화 에너지는 2.6 kcal/mol 이었다. 온도를 증가시키더라도 전류효율이 100% 를 넘지는 못할 것이므로 이 활성화 에너지 값을 이용하여 공정의 전류효율을 극대화시킬 수 있는 온도를 계산하면 약 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 임을 알 수 있다.

(다) 고무 물질의 분해

① 전류밀도의 영향

질산농도가 10 M 이고, 온도는 70 °C 인 조건에서 전류밀도를 각각 12.82, 25.64 및 51.28 mA/cm²로 변화시켜 가며 수행한 latex 고무장갑 (이후 latex로 표기)의 전기화학적 매개산화분해거동을 가해준 총 전기량에 대한 분해효율의 변화로 도시하여 Fig. 3.1.1.18에 나타내었다.

Latex는 분해반응 초기부터 어느 정도까지는 일정한 속도로 분해가 진행되다가 분해효율이 60~70 % 에 이른 다음에는 분해속도가 약간 감소되는 경향을 보인다. 사각형의 조각형태로 투입한 latex는 반응 후반부로 갈수록 서로 달라붙거나 끈끈한 덩어리를 이루면서 분해반응조의 상단으로 부상하는 거동을 보였으며, 이로 인해 반응표면적 및 반응에 참여하는 유기물질의 농도가 감소됨으로써 분해속도가 감소되는 것으로 보였다.

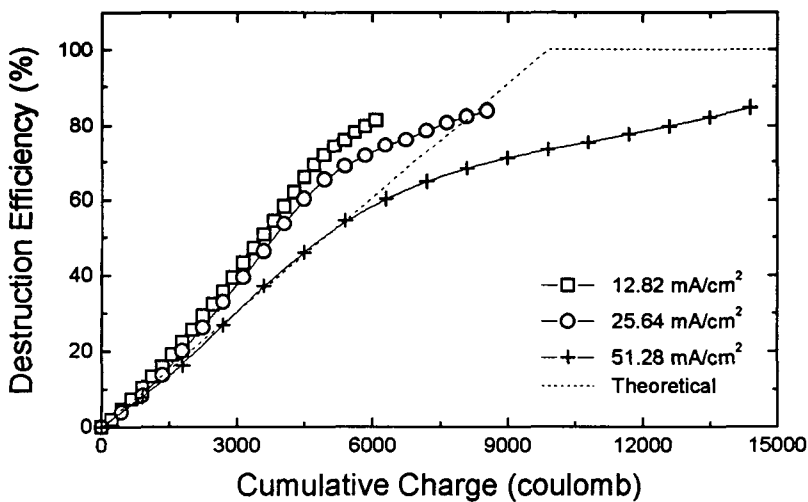


Fig. 3.1.1.18. Destruction efficiency of latex plotted against cumulative charge with the variation of applied current density.

Fig. 3.1.1.19는 전기화학적 매개산화에 의한 분해반응 개시 전에 latex가 질산용액 만으로도 용해 또는 분해가 진행 될 수 있는지를 조사한 결과로써 Ag^+ 을 첨가하지 않은 초기 온도가 16.4 °C인 질산용액의 온도를 점차적으로 증가시킨 결과 70 °C 이상에서 latex는 완전히 용해되며 이와 함께 약 6시간 동안 초기 투입량의 15 % 정도가 분해됨을 확인하였다.

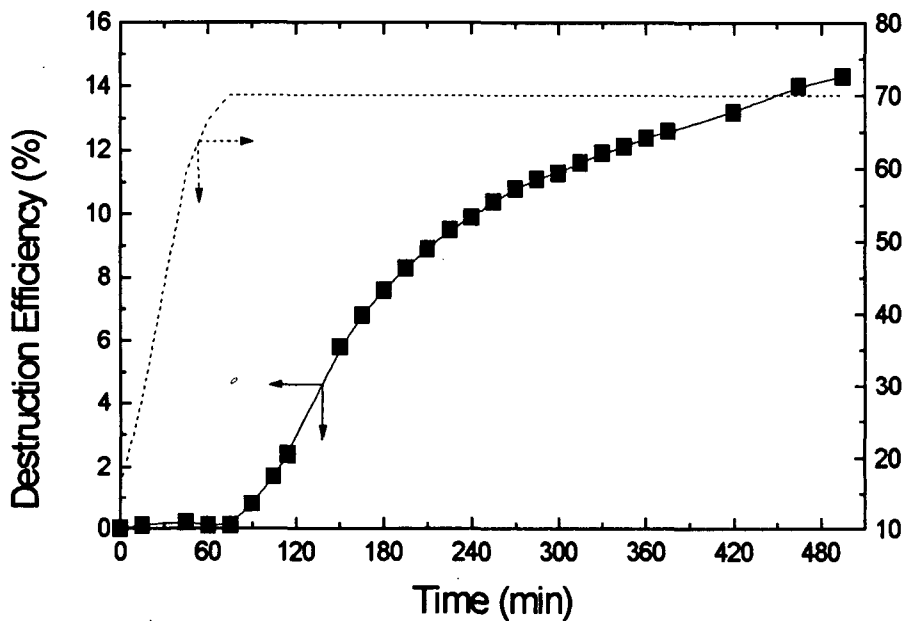


Fig. 3.1.1.19. Destruction behavior of latex in 10 M HNO_3 solution with the variation of temperature.

본 실험에 사용한 latex는 대부분 탄소와 수소로 이루어져 있으며, 신축성을 좋게 하기 위하여 극소량의 황 성분을 가교제로 사용함으로써 반응성이 큰 C=C 결합이 많이 존재한다. 이러한 탄소-탄소 이중결합에 NO_3^- 와 같은 친수기가 첨가됨에 의하여 용해가 일어나게 되며, 질산의 발생기 산소에 의해 산화분해가 발생하는 것으로 보인다.

전처리로써 70 °C, 10 M 질산용액 만으로 latex가 완전히 용해됨과 동

시에 유기물질의 약 15 % 정도가 분해된 용액 (Fig. 3.1.1.19 참조)에 0.5 M의 Ag(I)을 첨가하여 500 mA의 전류를 가해주면서 분해효율을 측정하였으며, 이 결과를 전처리 없이 원 상태의 latex를 그대로 투입하여 동일한 실험조건에서 수행한 결과와 비교하여 Fig. 3.1.1.20에 나타내었다.

질산용액에서 latex가 완전히 용해된 용액중의 유기물질은 Ag(II)를 사용하는 전기화학적 매개산화에 의해서 5~6시간 후 완전히 분해되었으며, 분해효율이 약 95 %까지는 100 % 이상의 전류효율로 분해가 진행되었다. 그러나 그 이상의 분해효율에서는 점차적으로 전류효율이 감소되었고, 궁극적으로 76 %의 전류효율을 나타내었다. 전처리를 하지 않은 latex의 분해실험 결과와 비교해서 분해 및 전류효율은 훨씬 증진되었음을 알 수 있으며, 이는 비균일 고체-액체 반응계가 전처리에 의해서 균일한 액상 반응계로 전환됨에 따른 증진효과로 생각된다.

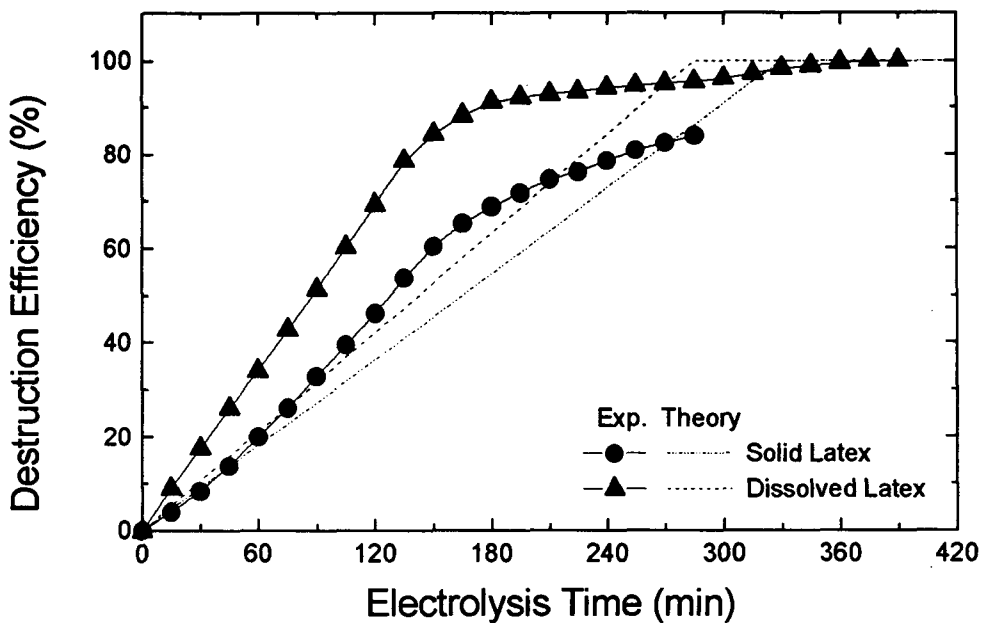


Fig. 3.1.1.20. Comparison of the MEO behavior of as received solid latex with that of totally dissolved latex.

전류효율이 100%라고 가정하고 이론적으로 계산한 분해거동은 Fig. 3.1.1.18에 점선으로 나타내었다. 전류밀도가 12.8 및 25.6 mA/cm² 에서는 실험기간 동안 전류효율이 거의 100 % 이상으로 유지되며, 실험이 종료된 시점에서 각각 133 % 및 97 %로 나타났다. 그러나 51.3 mA/cm² 에서는 처음부터 100 % 이하의 전류효율로 분해가 진행되어 실험 종료 시점에서는 58 %를 보였다. 전기화학적으로 생성되는 Ag(II)가 모두 유기물의 분해반응에만 쓰여진다고 가정하고 Ag(II)의 생성속도와 유기물과의 반응으로 소모되는 속도가 같다면 용액 중에는 Ag(II)의 축적이 없게 되고 전류효율은 100 %가 된다. 본 실험조건에서는 반응초기부터 Ag(II)의 축적으로 인한 AgNO₃⁺의 형성으로 용액이 암갈색을 나타내었다. 그럼에도 불구하고 전류효율이 100 %를 상회하는 결과는 전기화학적 매개산화 외에 부가적으로 발생하는 화학적인 분해반응 즉, 앞에서 언급한바 있는 질산의 발생기 산소에 의한 산화반응의 결과로 해석할 수 있다. 또한 본 실험에서 변화시킨 전류밀도는 각각 이론적으로 계산한 한계전류밀도의 18.2, 36.3 및 72.6 %에 해당한다. 한계전류밀도의 18.2 % 및 36.3 %에 해당하는 전류밀도에서 수행한 latex의 분해거동은 전류밀도가 크면 다소 분해효율이 감소하는 경향은 있지만 분해효율이 60 % 정도에 이를 때까지 큰 차이가 없는 반면에 72.6 %에 상당하는 전류밀도에서는 분해 초기부터 효율이 감소됨을 보인다. 이와 같이 전류밀도가 증가할수록 전류효율이 감소하는 것은 전극표면 근처에서 물의 산화 및 반응이 진행되면서 축적된 Ag(II)의 물과의 반응속도가 증가하는 결과로 생각된다.

② 질산 농도의 영향

양극 전해용액으로 사용하는 질산의 농도를 각각 5, 7 및 10 M로 변화시켜 가며 수행한 latex의 전기화학적 매개산화분해거동을 Fig. 3.1.1.21에 나타내었다. 이때 가해진 전류밀도는 25.64 mA/cm² 이었으며,

온도는 70 °C를 유지하였다.

7 M 이상의 질산 전해용액에서는 5 M의 질산용액에서 보다 분해반응이 매우 빠르게 진행된다. Latex의 분해거동이 질산 농도에 크게 영향을 받는 것은 70 °C로 유지되는 조건하에서 latex가 질산 자체에 의해 용해됨과 동시에 산화분해되는 것에 기인한다. 5 M 질산용액에서 질산 자체에 의한 latex의 산화분해는 7 M 이나 10 M 의 질산용액에서 보다 용이하지 않은 것으로 보인다. 그러나 5 M 질산의 경우에서도 반응 초기에는 분해속도가 느리지만 반응이 진행됨에 따라 점점 분해속도가 증가됨을 보이고 있으며, 이는 분해반응이 진행되면서 latex의 구조가 산화분해되기 쉬운 조건으로 변화하여 분해속도가 증진되는 것으로 생각된다.

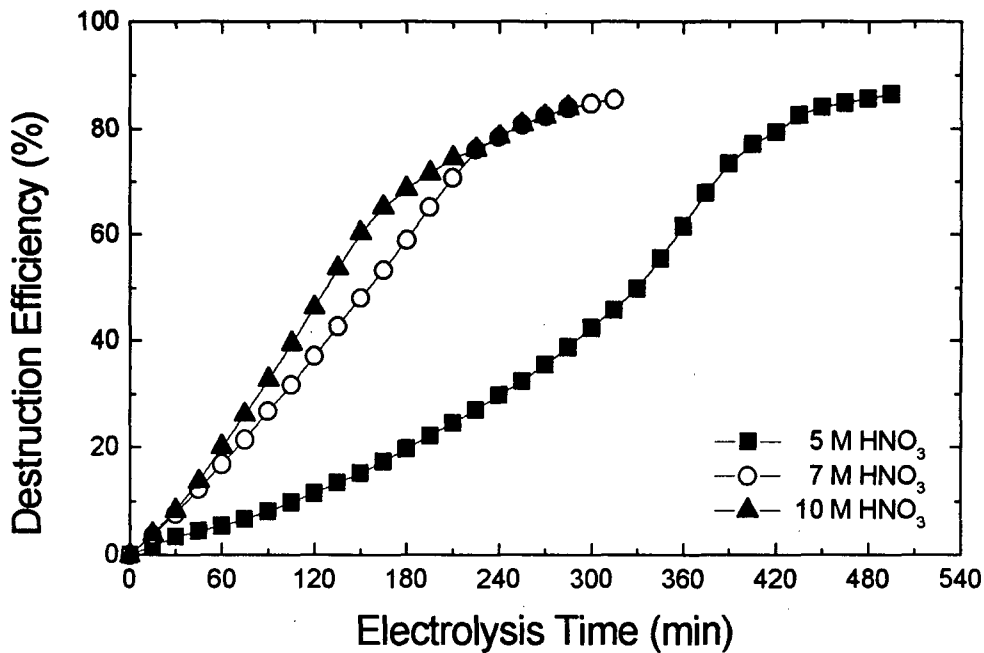


Fig. 3.1.1.21. Destruction efficiency of latex plotted against electrolysis time with the variation of nitric acid concentration.

③ 온도의 영향

전류밀도가 12.32 및 25.64 mA/cm²로 유지되는 조건에서 0.5

M AgNO₃를 함유하고 있는 질산 10 M 전해용액의 온도를 변화시켜 가며 latex의 분해거동을 조사하였다. 가해진 총 전기량에 따라서 latex가 분해되는 거동은 Fig. 3.1.1.22에 수록하였으며, 온도가 증가할수록 분해속도가 증가됨을 보여준다.

50℃ 이하의 동일한 온도조건에서는 latex는 초기 투입한 형태를 그대로 유지하면서 분해반응이 진행되는 비균일 액체-고체 반응의 결과와 한계전류밀도에 대한 실험 전류밀도의 비 (i/i_L)가 전류밀도에 따라 큰 차이를 보임으로 전류밀도가 낮을수록 전류효율이 증가한다고 판단된다. 이와는 달리 70℃에서는 Fig. 3.1.1.20의 결과로부터 이미 설명한 바와 같이 용해를 동반하여 분해반응이 진행되면서 비균일 액체-고체 반응계가 균일한 액상 반응계로 전환되고, 실험 전류밀도에 따른 i/i_L 값의 차이도 그다지 크지 않을 뿐만 아니라 한계전류밀도 보다 매우 낮은 전류밀도 조건에서 분해 반응을 시킬 수 있음으로써 전류효율의 감소가 적어 전류밀도에 그다지 영향을 받지 않는 것으로 보인다.

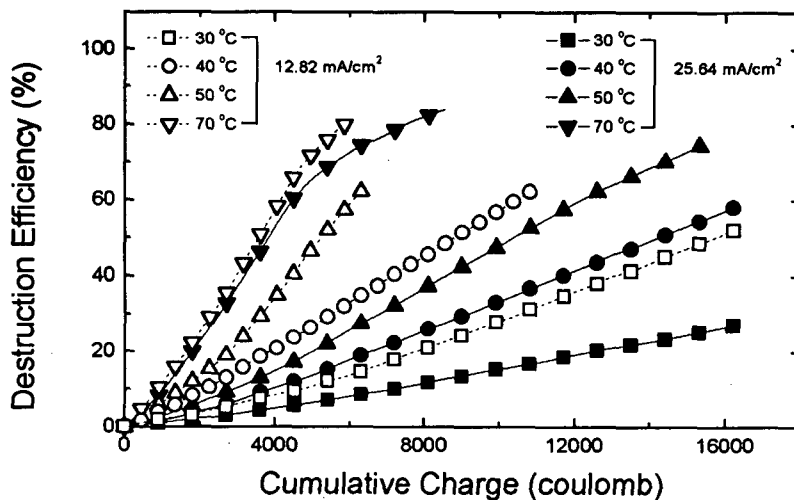


Fig. 3.1.1.22. Destruction efficiency of latex plotted against cumulative charge with the variation of temperature.

Latex는 50°C 이하에서 Ag(II)가 용액내에 축적되어 정상상태에 도달하였다고 생각되는 10~15%의 분해효율 이후부터 가해진 총 전기량에 대하여 선형적인 분해거동을 보인다. 이 선형구간의 기울기로부터 구한 분해반응 속도는 Arrhenius형 온도 의존 관계를 보였으며, 분해반응 활성화 에너지는 약 4.8 kcal/mol을 얻을 수 있었다 (Fig. 3.1.1.23).

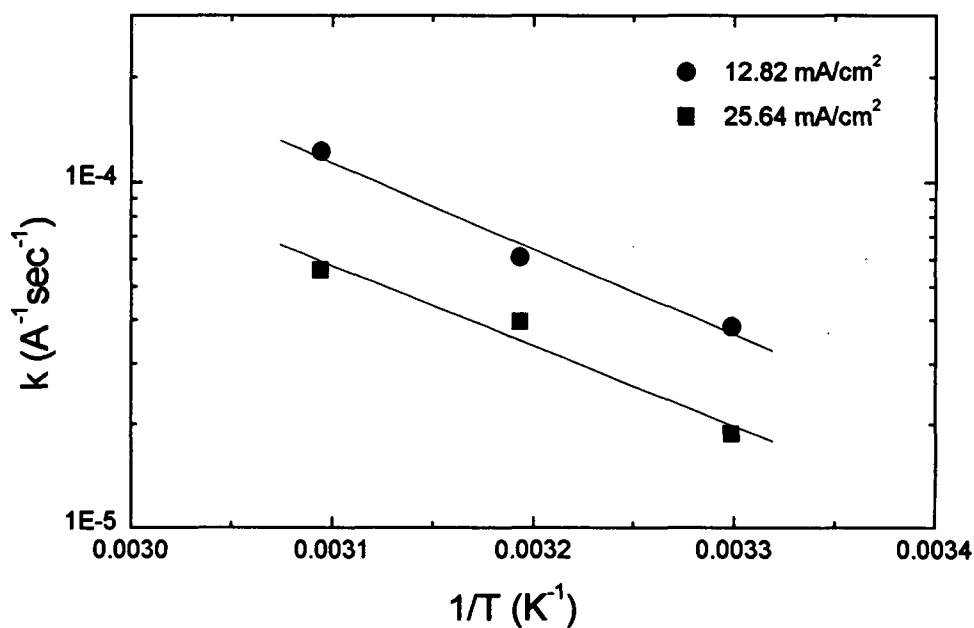
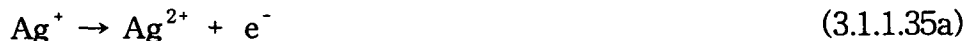


Fig. 3.1.1.23. Effect of the temperature on the destruction rate of latex.

나. 금속이온쌍의 산화환원 특성

(1) 서문

전기화학적 매개산화 (Mediated Electrochemical Oxidation, MEO) 공정은 유기성 폐기물이나 방사성물질로 오염된 혼성폐기물을 분해 처리하는데 효과적인 것으로 알려져 있으며, 이 분야의 연구가 활발히 진행되고 있다[3.1.1.24,25]. 이 공정에서 전해질로는 질산이, 매개체로는 Ag(II) 이온이 주로 사용된다[3.1.1.6,9]. 질산-Ag(I) 계의 MEO 공정은 질산과 Ag(I) 이온이 혼합되어 있는 전해조의 양극에서 Ag(I) 이온이 Ag(II) 이온으로 산화되고 산화된 Ag(II) 이온은 질산용액 중으로 확산되어 용액 중에 있는 유기물을 산화 및 분해시키고 (3.1.1.35) 식과 같이 자신은 Ag(I) 이온으로 환원되는 원리를 이용하고있다[3.1.1.3]. 이렇게 환원된 Ag(I)이온은 양극에서 다시 산화됨으로써 매개체가 계속 순환, 재생되어 공정의 경제성을 높이게 된다.



MEO 공정의 효율을 높이기 위해서는 Ag(I) 이온의 산화전류효율을 높여야 하며, 최대의 전류효율을 얻기 위해서는 조업전류가 항상 한계전류 이하로 유지되어야 한다. 이때 한계전류는 양극표면으로의 Ag(I) 이온의 flux에 의해서 결정되며 RCE (Rotating Cylindrical Electrode)의 경우는 다음과 같은 식으로 표현된다[3.1.1.21].

$$i_L = z F A Nu C_{\text{Ag(I)}} D_{\text{Ag(I)}} / d_R \quad (3.1.1.36)$$

여기서 z 는 반응에 참여하는 전자수, F 는 Faraday 상수(96,487 C/mol), A 는 전극의 표면적 (cm^2), Nu 는 Nusselt 수, $C_{\text{Ag(I)}}$ 및 $D_{\text{Ag(I)}}$ 는 각각 Ag(I) 이온의 bulk 농도 (mol/cm^3) 와 확산계수 (cm^2/sec)이고, d_R 은 전극의 지름 (cm)이다. Nusselt 수는 Reynolds 수 및 Schmidt 수와 상관

관계가 있으며 이 값들을 구하기 위해서는 용액의 동점도(kinematic viscosity, μ/ρ)에 대한 정보를 알아야한다[3.1.1.26]. 즉 MEO 공정의 한계전류를 예측하기 위해서는 Ag(I) 이온의 확산계수와 용액의 동점도에 대한 정보가 요구된다. Farmer[3.1.1.24] 등은 참고문헌[3.1.1.27,28] 으로부터 얻은 자료를 정리하여 질산용액의 밀도와 점도를 다음과 같은 상관식으로 나타내었다.

$$\rho = (1 + 0.6741X^{1.0968})\exp\left(49.20\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right) \quad (\text{g/cm}^3) \quad (3.1.1.37)$$

$$\mu = (1 + 3.2043 X^{1.9037}) \exp\left(1723.24\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293}\right)\right) \quad (\text{cP}) \quad (3.1.1.38)$$

여기서 X 는 질산의 무게 분율이고 T 는 온도이다. 또한 Farmer 등은 4, 21 및 40°C 온도의 3.25 M 질산용액에서 rotating disk electrode (RDE)를 사용하여 얻은 Levich plot 으로부터 Ag(I) 이온의 확산계수를 구하였으며, 이 실험 데이터를 이용하여 커브 피팅 방법으로 확산계수와 온도간의 실험식을 다음과 같은 다항식 형태로 나타내었다.

$$D = 0.581 \times 10^{-5} - 0.304 \times 10^{-7}T - 0.279 \times 10^{-9}T^2 + 0.113 \times 10^{-9}T^3 \quad (3.1.1.39)$$

여기서 T 는 섭씨온도이다. 실제 질산-Ag(I) 계의 MEO 공정에서는 질산의 농도가 높을수록 유기물의 분해효율이 증진되는 것으로 알려져 있으며, 사용되는 질산의 농도범위는 대개 5 ~ 10 M 이고, 그 이상의 농도를 사용하기도 한다. 이러한 조건에서의 한계전류를 구하기 위해 요구되는 Ag(I) 이온의 확산계수는 상기 (3.1.1.39) 식으로는 정확히 구할 수 없다.

또한 Ag(I)/Ag(II) 이온쌍은 산화환원 전위가 1.98 V로써 매우 높아 매개산화제로 이용되는 반면, 이 전위에서는 물 분해 반응이 동시에 일어나는 영역이기 때문에 이 이온쌍은 산화환원 특성을 파악하기가 매우 어렵다. 그러므로 Ag(I)/Ag(II) 이온쌍은 산화환원 특성을 명확하게 파악하

기 위해서는 이 부 반응의 영향을 제거해야 하며, 특히 cyclic voltammetry에서는 효과적인 백그라운드의 보정이 필요하다. 몇 가지의 백그라운드 보정법[3.1.1.29,30]이 알려져 있으나 Malyszko 등[3.1.1.31]은 최근 Mn(III)/Mn(II) 및 Co(III)/Co(II) 이온쌍의 전극반응 특성을 조사하기 직접 보정법을 사용하였다.

본 연구에서는 3.25~10M의 질산용액 중에 Ag(I) 이온을 첨가한 용액 중의 백금전극에서 cyclic voltammogram을 구하였고 백그라운드의 직접 보정법에 의해서 물분해의 영향을 제거한 후 피크전류를 구하였다. 피크 전류와 주사속도 사이의 관계로부터 Ag(I) 이온의 확산계수를 구하였고, 질산 및 Ag(I) 이온의 농도 그리고 온도의 영향 등이 확산계수에 미치는 영향을 조사하였다.

(2) 실험장치 및 방법

Cyclic voltammogram을 얻기 위한 실험장치는 Bioanalytical System사 제품 BAS 100B/W 를 사용하였다. 전해셀은 이중 실린더형으로 제작하였으며, 양극반응과 음극반응이 혼합되어 영향을 받지 않도록 직경 30cm 의 다공성 유리판 (Grade C, Corning)을 이용하여 셀을 분리하였다. 양극으로는 EG&G PAR 사의 백금전극인 RDE004 (직경 4.0mm)를 사용하였고 기준전극은 saturated calomel electrode (SCE)를 사용하였으며 본 논문에서 특별한 언급이 없으면 이 전극에 대한 전위 값을 나타내는 것이다. 또한 보조전극으로는 다공성 유리판을 이용하여 분리된 음극 셀 내에 백금 판을 설치하여 사용하였다.

시약은 Ultrapure Water System 사 제품 Nanopure MD4744로 정제된 물(18 M Ω -cm 이상)을 사용하여 제조하였다. Ag(I) 이온은 Merck사 제품으로 순도 99.8% 인 AgNO₃ 를 사용하였고 지지전해질은 Merck 사 제품 순도 65%인 질산을 사용하였다.

실험방법은 저장용액으로 10 M 질산 용액을 제조하였고 이 용액 혹은

5 M 및 3.25 M로 희석된 용액을 실험에 이용하였다. 먼저 백금전극 (RDE0004)을 600 번 미세 연마지로 연마 후 0.05 μm 알루미나 현탁액을 이용하여 연마하고 증류수로 세척하였고, cyclic voltammogram을 얻기 전에 질산용액에서 900 ~ 1700 mV 까지 100 mV/sec 의 주사속도로 전극을 전 처리하였다. Ag(I)/Ag(II) 이온쌍에 대한 cyclic voltammogram은 동일한 실험 조건에서 4회 반복 측정하여 피크전류의 평균값을 구하였다.

(3) 결과 및 고찰

① 백그라운드의 보정

Fig. 3.1.1.24는 10M 질산용액 중의 백금전극에서 얻은 cyclic voltammogram이다. 이때 용액의 온도는 25°C, 전위의 주사속도는 50 mV/sec 로 고정시켰고, Ag(I) 이온의 농도는 (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15 및 (e) 25 mM 이었으며, open circuit potential(OCP) 근처인 900 mV에서 1,730 mV까지 순환하여 얻은 결과이다. 여기서 Ag(I) 이온의 산화피크는 1,630 mV, 환원피크의 경우는 1,530 mV에서 형성되었으며 Ag(I) 이온이 첨가되지 않은 용액에서는 1,600 mV 이상에서 급격한 산화전류가 흘렀다. 그러므로 Ag(I) 이온의 산화반응은 1,600 mV 이상에서 물 분해 반응이 동시에 일어나고 있음을 알 수 있다. Ag(I) 이온의 산화피크 전위인 1,630 mV에서 백그라운드인 물 분해 전류는 $(8.67 \pm 1.25) \times 10^{-5}$ A 이었으며 Ag(I) 이온을 5, 10, 15 및 25 mM 첨가한 용액에서 피크전류는 각각 $(1.82 \pm 0.07) \times 10^{-4}$, $(3.03 \pm 0.03) \times 10^{-4}$, $(4.12 \pm 0.02) \times 10^{-4}$ 및 $(6.47 \pm 0.03) \times 10^{-4}$ A로써 백그라운드에 의한 오차는 각각 47.7, 28.7, 21.0 및 13.4% 이었다. 이와 같이 Ag(I) 이온농도가 낮은 경우 산화전류 측정시 백그라운드의 보정이 필수적이며 농도가 높아질수록 백그라운드에 의한 오차가 적어짐을 알 수 있다. 그러나 전극반응에서 반응물질의 농도가 증가할수록 확산지배 반응이 이루어질 수 없고 전극표면 근처에서 전위구배에 의한 물질전달이 이루어지기 때문에 정확한 실험결과를 얻을 수 없다.

그러므로 Ag(I)/Ag(II) 이온쌍과 같이 산화환원 전위가 높은 전극반응 특성을 조사하기 위해서는 Ag(I) 이온의 농도가 낮은 용액에서 실험하고 백그라운드를 보정하여야 정확한 결과를 얻을 수 있다.

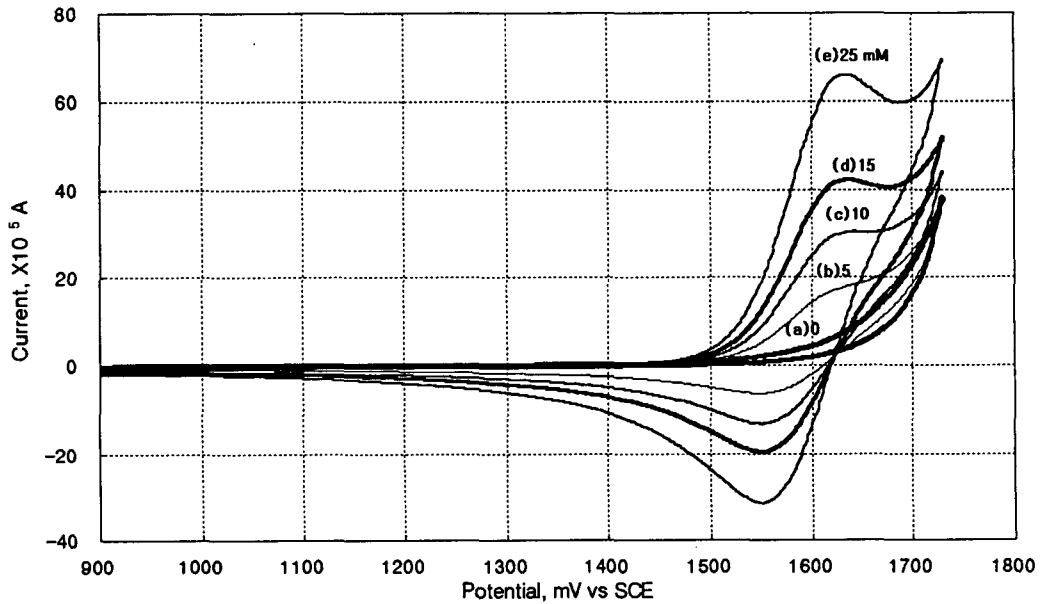


Fig. 3.1.1.24 Original Cyclic Voltammograms on Pt at Various Ag(I) Concentrations. $\text{HNO}_3 = 10 \text{ M}$. Scan Rate = 50 mV/sec. Temp. = 25°C.

Fig. 3.1.1.25는 Ag(I) 이온이 첨가된 용액에서 얻은 cyclic voltammogram에서 백그라운드 전류를 빼고 도식한 cyclic voltammogram 이다. 여기서는 1,700 mV 이상에서 급격한 전류의 증가가 일어나지 않고 base line 이 형성되었기 때문에 산화 및 환원 피크에 대한 정보를 쉽게 구할 수 있다. 전극반응에서 가역반응에 대한 진단적 기준은 $i_{PA}/i_{PC} = 1$ 혹은 $E_P - E_{P/2} = 2.2RT/nF (=56.5/n, \text{ mV})$ 이다[3.1.1.32]. Fig. 3.1.1.25 에서 $i_{PA}/i_{PC} = 0.93$, $E_P - E_{P/2} = 52.9$ 를 얻었으므로 실험오차 범위에서 $\text{Ag}^+ = \text{Ag}^{+2} + e^-$ 반응은 가역반응임을 알 수 있다. 그러므로 가역반응의 피크전류를 나타내는 다음과 같은 식에서 피크전류와 주사속도의 제곱근의 관계로부터 산화반응에 참여하는 Ag(I) 이온의 확산계수를 구할 수

있다[3.1.1.32].

$$i_p = 0.4463 nFAC^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (3.1.1.40)$$

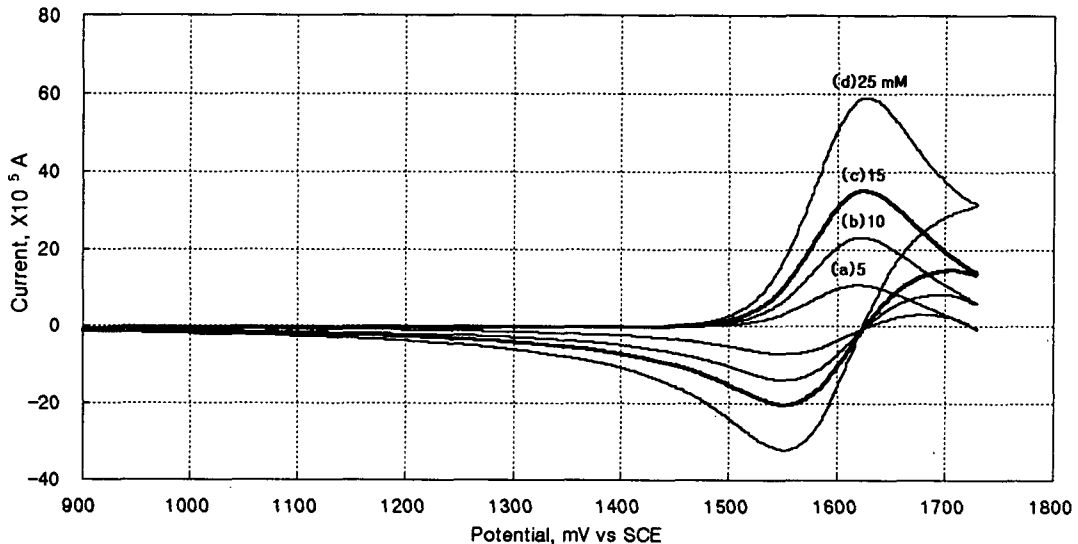


Fig.3.1.1.25. Background Subtracted Cyclic Voltammograms on Pt at Various Ag(I) Concentrations. $\text{HNO}_3 = 10 \text{ M}$, Scan Rate= 50 mV/sec , Temp.= 25°C .

② Ag(I) 이온의 확산계수

Fig. 3.1.1.26은 백그라운드를 보정한 cyclic voltammogram에서 얻은 산화피크전류의 값을 전압주사속도의 제곱근에 대하여 표시한 그래프이다. 각 Ag(I) 이온의 농도에서 산화피크전류는 전압의 주사속도의 제곱근에 선형적으로 비례하였으며, 이로부터 Ag(I) 이온의 산화는 물질전달 지배반응임을 알 수 있다. 또한 Ag(I) 이온의 농도증가비율에 따라 산화 피크전류의 크기도 같은 비율로 증가함으로써 이론과 일치됨을 보였다.

Fig. 3.1.1.27은 10 M 질산용액에 5 mM 의 Ag(I) 이온을 첨가한 용액에서 온도변화에 따라 구한 cyclic voltammogram의 산화피크전류를 나타

낸 그래프이다. Fig. 3.1.1.26 에서와 마찬가지로 주사속도의 제곱근에 비례하는 직선을 얻을 수 있었고 이들 직선의 기울기로부터 온도변화에 따른 Ag(I) 이온의 확산계수를 구하였다.

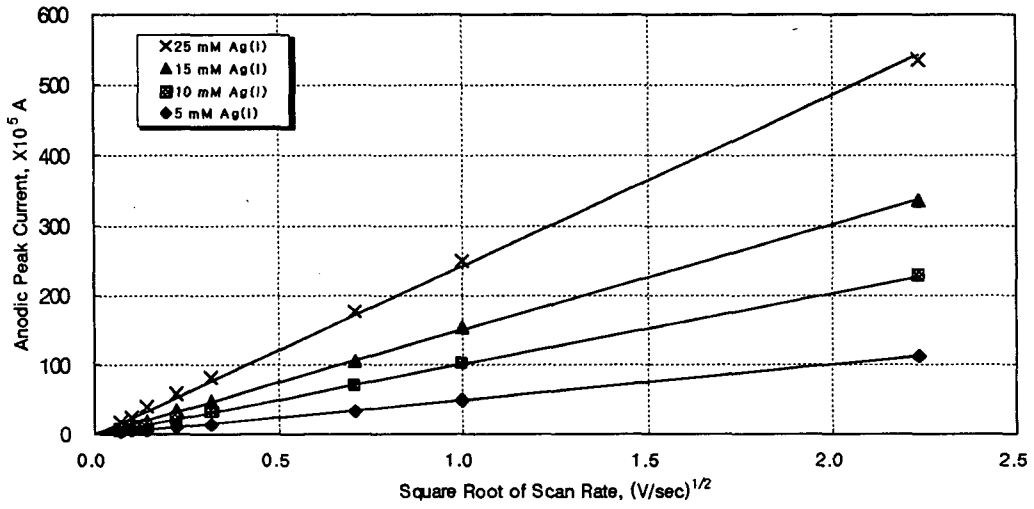


Fig.3.1.1.26. Anodic Peak Current vs $v^{1/2}$ Plots for Various Ag(I) Concentrations at 30°C.

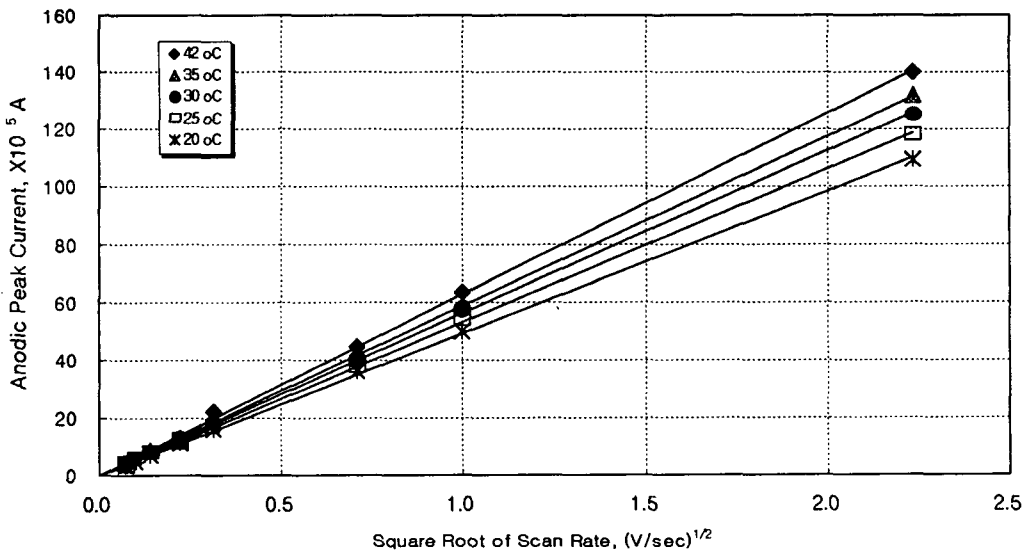


Fig. 3.1.1.27. Anodic Peak Current vs $v^{1/2}$ Plots for Various Temperature.
 $\text{HNO}_3 = 10\text{M}$, $[\text{Ag(I)}] = 5\text{ mM}$.

(3.1.1.40) 식으로부터 구한 Ag(I) 이온의 확산계수 값을 실험조건과 함께 Table 3.1.1.2에 수록하였으며, Farmer[3.1.1.24] 등이 3.25 M 질산용액에서 구한 확산계수 값도 함께 수록하여 비교하였다. Farmer 등이 구한 확산계수 값은 본 연구에서 구한 값보다 30%정도 작은 값을 나타내었다. 그들은 RDE를 이용하여 10 mM 및 33 mM Ag(I) 농도의 질산용액에서 한계전류를 구하고 RDE의 회전속도와의 관계로부터 얻어진 직선의 기울기로부터 확산계수를 계산하였으나, 그들의 실험에서는 백그라운드 전류를 보정하지 않았기 때문에 정확한 한계전류를 구하지 못한 것으로 판단된다. 전술한 바와 같이 Ag(I) 이온의 농도가 10 mM 인 경우 피크전류측정오차는 21.0%나 되고, 이와 유사하게 RDE의 회전속도가 낮을수록 피크전류 측정오차의 증가가 예상됨으로 인해 백그라운드 전류를 보정하지 않을 경우 확산계수의 감소가 야기될 수 있다.

Fig. 3.1.1.28은 3.25 M, 5 M 및 10 M 질산용액에서 얻은 Ag(I) 이온의 확산계수를 온도변화에 따라 나타낸 그래프이며, 확산계수는 용액의 온도뿐만 아니라 질산농도에 크게 영향을 받음을 알 수 있다.

Wilke 등[3.1.1.33]은 수용액 내에서 가스분자가 확산하는 경우 다음과 같이 확산계수, 점도 및 온도와의 실험적인 관계식을 다음과 같이 제시하였다.

$$\frac{D\mu}{T} = \text{constant} \quad (3.1.1.41)$$

여기서 μ 는 용액의 점도이다. 이 식에 의하면 확산계수는 용액의 온도에 비례하고 점도에 반비례한다. 따라서 본 연구에서도 질산농도가 변화함에 따라 (3.1.1.38) 식과 같이 용액의 점도가 변화됨으로 이에 대한 영향을 고려하여 (3.1.1.41) 식과 같은 Wilke-type 관계식으로 Ag(I) 이온의 확산계수를 예측하고자 하였다. Fig. 3.1.1.29는 온도에 대한 $D\mu$ 의 관계

Table 3.1.1.2 Estimation of Diffusion Coefficients Calculated from Peak Currents.

[HNO ₃], M	[Ag(I)], mM	Temp., °C	Slope	D, cm ² /sec	Ref.
10	5	20	4.47×10^{-4}	6.90×10^{-6}	This Work
10	5	25	4.84×10^{-4}	8.22×10^{-6}	
10	5	30	5.12×10^{-4}	9.36×10^{-6}	
10	5	35	5.41×10^{-4}	1.06×10^{-5}	
10	5	42	5.86×10^{-4}	1.27×10^{-5}	
5	5	23	5.68×10^{-4}	1.13×10^{-5}	
5	5	28	5.98×10^{-4}	1.27×10^{-5}	
5	5	33	6.53×10^{-4}	1.54×10^{-5}	
3.25	5	23	5.98×10^{-4}	1.25×10^{-5}	
3.25	5	28	6.53×10^{-4}	1.51×10^{-5}	
3.25	5	33	6.81×10^{-4}	1.67×10^{-5}	
10	10	30	1.02×10^{-3}	9.20×10^{-6}	
10	15	30	1.50×10^{-3}	8.98×10^{-6}	
10	25	30	2.48×10^{-3}	8.83×10^{-6}	
3.25	10	4	-	6.86×10^{-6}	
3.25	10	21	-	6.02×10^{-6}	
3.25	10	40	-	1.14×10^{-5}	

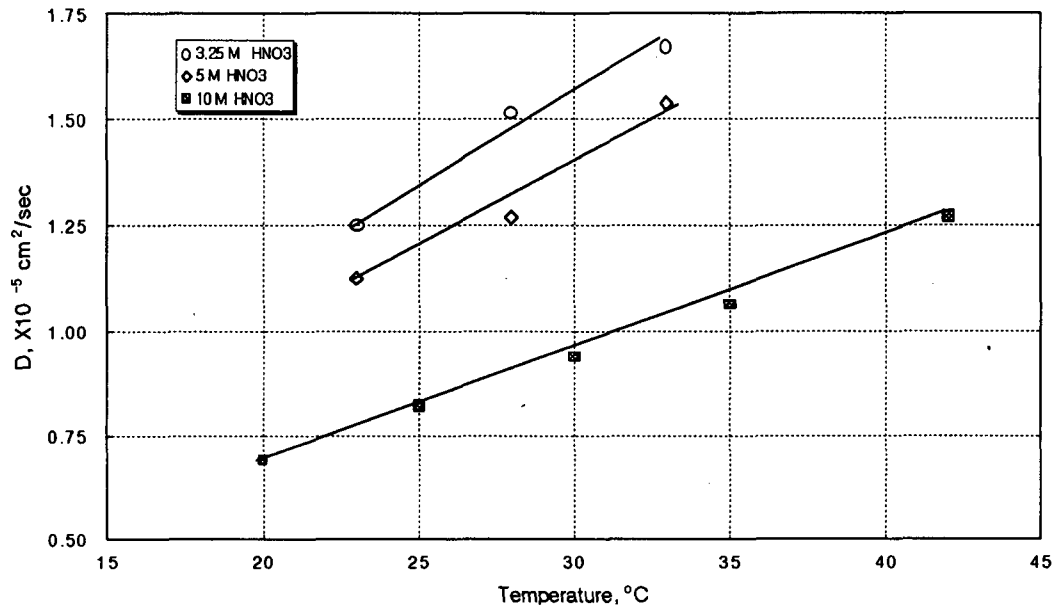


Fig. 3.1.1.28. Effect of Temperature and HNO₃ Concentration on Diffusion Coefficient.

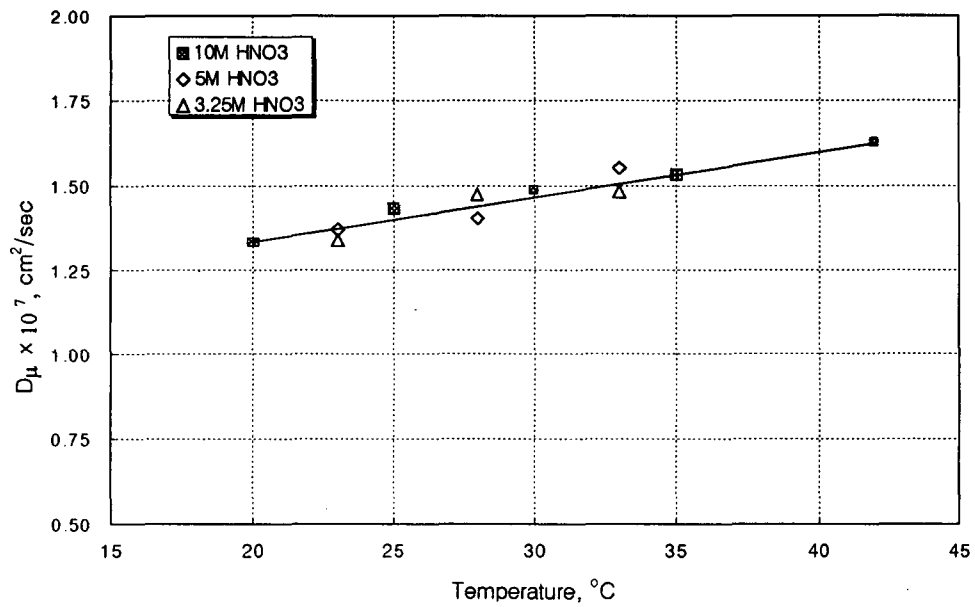


Fig. 3.1.1.29. Plot of D_μ vs Temperature.

를 나타낸 결과로써 $D\mu$ 는 다음과 같이 온도에 대한 일차함수 식으로 나타낼 수 있었다.

$$D\mu = (1.380 * 10^{-9}) \times T + 1.054 \times 10^{-7} \quad (3.1.1.42)$$

여기서 T 는 섭씨온도이다. 상기 (3.1.1.42) 식은 전해질 내에서 이온이 확산하는 경우이기 때문에 발생하는 차이로 인해 수용액상에서 기체분자의 확산에 적용되는 (3.1.1.41) 식과는 정확하게 일치하지는 않으나 질산-Ag(I)계의 MEO 공정에서 온도변화에 따른 한계전류밀도를 예측하는데는 유용하게 사용될 수 있다.

2. 분해화학제 회수 및 재생기술

가. 전해질 회수 및 재생 기술

(1) 서 문

핵연료주기 시설에서 발생하는 유기성 폐기물 분해처리 공정에는 고농도 질산이 사용되며, 결과로 상당량의 질산폐액이 발생한다. 질산폐액을 직접 저장 또는 처분하는 것은, 우선 그 발생량이 많고 질산에 의해 저장용기나 고화체가 침해되어 폐액이 침출될 가능성이 높기 때문에 바람직하지 않다. 유기성폐기물 분해처리공정에서 발생하는 질산폐액의 조성은 크게 물, 질산, 염으로 구성된다. 염을 제외하고는 모두 휘발성이기 때문에 증발공정을 이용하여 폐액 중의 휘발성분을 제거하면 폐액을 크게 감용할 수 있으며, 아울러 대부분의 질산을 회수할 수 있다. 회수된 질산은 유기성폐기물 분해처리공정에 재사용할 수 있어 경제적 이득도 기대할 수 있다.

증발공정에 의해 발생하는 소량의 농축폐액은 여과와 후처리공정을 거쳐 고화된다. 증발공정에서 회수된 질산용액은 증류공정을 통하여 농축되고, 발생한 응축수와 고농도 질산용액은 유기성폐기물 분해공정에 재사용된다. 전해질 회수 및 재생 공정의 궁극적인 목적은 폐액의 감용과 질산 회수를 극대화하는 것이다. 질산폐액을 처리할 경우 조성 등 폐액의 특성에 따라 질산회수량이 달라지고, 질산에 의한 장비의 침해 등 공정에 유해한 현상이 발생할 수 있다. 이를 위해 전해질 회수 및 화학제 재생공정 해석에 체계적으로 적용할 수 있는 방법을 정리하였고, 필요한 열역학 및 물리적 자료를 수집하였다. 증발공정에서 질산회수에 영향을 미치는 요인을 파악하여 정리하였다. 질산재생공정에 대하여는 모사프로그램을 수행하여 실험실 규모의 증류장치에 대한 기초설계자료와 운전 모사결과를 얻었다.

(2) 이론적 배경

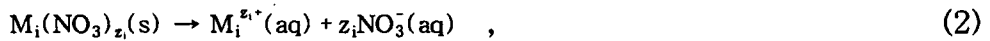
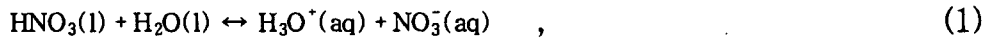
(가) 기액 평형 모델

전해질 회수 및 재생 공정에서의 기액분리는 이상적으로 기액 평형에 도달되어 이루어진다고 가정할 수 있다. 질산염과 질산 같은 전해질은 수용액에서 해리되어 화학평형에 도달한다. 전해질 수용액 중의 휘발성분의 기액평형을 해석하기 위해서는 용액에서의 개개 성분의 활동도를 먼저 알아야 한다. 질산염 함유 질산폐액에 존재하는 각 성분의 활동도를 해석하기 위하여 다음과 같은 가정을 하였다.

(a) 질산염의 경우는 전부 해리된다.

(b) 해리된 이온들에 의한 수화나 이온회합은 일어나지 않는다.

위의 가정에 의해 액상의 화학평형과 기액평형을 표현하면 다음과 같다.



여기서 z_i = charge number of the cation M_i 이다.

용액에서 화학평형에 도달했을 때 각 성분의 몰분율을 구하기 위하여 다음과 같이 질산의 해리도(degree of dissociation) α 를 고려하였다.

$$\alpha = C_{\text{H}_3\text{O}^+} / C_{\text{A}}^0 \quad , \quad (5)$$

여기서 C = molar concentration,

C^0 = apparent molar concentration

이다. 해리도를 이용하여 용액에서의 각 성분의 몰분율을 표현하면 다음과 같다.

$$x_w = (x_w^0 - \alpha x_A^0) / \text{DEN} \quad , \quad (6)$$

$$x_A = x_A^0 (1 - \alpha) / \text{DEN} \quad , \quad (7)$$

$$x_{H_2O^+} = x_A^0 \alpha / \text{DEN} \quad , \quad (8)$$

$$x_{NO_3^-} = (x_A^0 \alpha + \sum_i z_i x_{s,i}^0) / \text{DEN} \quad , \quad (9)$$

$$x_{M_i^{z_i}} = x_{s,i}^0 / \text{DEN} \quad , \quad (10)$$

여기서 $\text{DEN} = 1 + \sum_i z_i x_{s,i}^0$. (11)

x = mole fraction at chemical equilibrium,

x^0 = apparent mole fraction.

식 (1)의 화학평형은 화학퍼텐셜 μ 로 다음과 같이 표현된다.

$$\mu_A + \mu_w = \mu_{H_2O^+} + \mu_{NO_3^-} \quad , \quad (12)$$

여기서 $\mu_w = G_w^0 + RT \ln(x_w v_w)$, $(v_w \rightarrow 1 \text{ as } x_w \rightarrow 1)$, (13)

$$\mu_A = G_A^0 + RT \ln(x_A v_A)$$
, $(v_A \rightarrow 1 \text{ as } x_A \rightarrow 1)$, (14)

$$\mu_i = G_i^* + RT \ln(x_i v_i^*)$$
, $(v_i \rightarrow 1 \text{ as } x_w \rightarrow 1)$, (15)

G = standard Gibbs energy [J/mol],

v = activity coefficient,

첨자 o = symmetric ($v \rightarrow 1$ as $x \rightarrow 1$),

$*$ = unsymmetric ($v^* \rightarrow 1$ as $x_w \rightarrow 1$),

w = water, A = nitric acid, i = ions

을 각각 의미한다. 식(13~15)에 의해 식 (12)는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{y_{H_2O} \cdot x_{H_2O} \cdot y_{NO_3} \cdot x_{NO_3}}{y_A \cdot x_A \cdot y_w \cdot x_w} = K \quad , \quad (16)$$

여기서 $K = \text{equilibrium constant}$

$$= \exp[-(G_{H_2O}^* + G_{NO_3}^* - G_A^* - G_w^*)/RT] \quad (17)$$

$$\ln K = 157.21604 - 3,045.2/T - 23.632 \ln(T/K).$$

이다[3.1.2.1]. 식 (6~11)을 식 (16)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$(1 - a)(x_w^0 - a x_A^0) y_A y_w K - a(a x_A^0 + \sum_i z_i x_{s,i}^0) y_{H_2O}^* y_{NO_3}^* = 0 \quad . \quad (18)$$

일정 조성 및 온도에서 a 는 특정값을 가지며, 평형상태의 물분율을 계산할 수 있다.

보통 대기압 이하의 기상의 거동은 이상기체로 간주되어 식 (3)과 (4)의 기액평형은 isofugacity criterion에 의해 다음과 같이 표현된다[3.1.2.2].

$$y_A P = x_A y_A P_A^{sat} \quad , \quad (19)$$

$$y_w P = x_w y_w P_w^{sat} \quad , \quad (20)$$

여기서 $P = \text{total pressure [mmHg]}$,

$P^{sat} = \text{vapor pressure [mmHg]}$

이다.

이상과 같이 염 함유 질산 용액에서의 화학평형과 기액평형에 대한 모델을 전개하였다. 식 (19)와 (20)에서 알 수 있듯이 활동도계수에 대한 표현이 추가로 필요하다. 이온과 분자가 동시에 존재하는 전해질 용액에

대하여 전 농도 범위에 걸쳐 포괄적으로 적용할 수 있는 활동도계수 모델은 현재까지 제시되어 있지는 않고, 다만 정전기 상호작용 및 국부조성 모델을 결합하여 전해질 수용액의 활동도계수를 표현하는 방법이 꾸준히 연구되고 있다[3.1.2.3]. 여기에서는 Pitzer-Debye-Huckel 모델(이하 PDH 모델)과 UNIQUAC¹⁾을 결합하여 활동도계수 모델을 구성하였다.

$$\ln v_B = \ln v_B^{\text{PDH}} + \ln v_B^{\text{UNI}}, \quad (21)$$

$$\ln v_i^* = \ln v_i^{*\text{PDH}} + \ln v_i^{*\text{UNI}}, \quad (22)$$

여기서 첨자 B = solvent molecule, i = ion이다.

각 성분에 대한 PDH 모델을 표현하면 다음과 같다[2-4].

$$\ln v_j^{\text{PDH}} = -\left(\frac{1,000}{M_S}\right)^{1/2} A_\phi \left[\left(\frac{2z_i^2}{\rho}\right) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right], \quad (23)$$

여기서 j = any species,

M_S = molecular weight of the solvent S [g/mol],

$$A_\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A d}{1,000}\right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T}\right)^{3/2} \quad (24)$$

= Debye-Huckel parameter [(kg/mol)^{1/2}]

= $1.40 \times 10^6 d^{1/2}/(\epsilon_r T)^{2/3}$ for water,

N_A = Avogadro's number = 6.022×10^{23} [mol⁻¹],

d = density of solvent [g/cm³],

e = electron charge = 4.80321×10^{-10} [esu],

ϵ_0 = permittivity in vacuum = $1/(4\pi)$ [esu²/(erg · cm)],

ϵ_r = dielectric constant of solvent [dimensionless]

= $78.45 + 33,347.84 (1/T - 1/298.15)$ for water, (25)

1) UNIVersal QUAsi-Chemical theory

T = temperature [K],

k_B = Boltzmann constant = 1.3805×10^{-16} [erg/K],

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2,$$

= ionic strength of component i (in mole fraction scale),

x_i = mole fraction scale of component i,

z_i = charge number of ion i,

ρ = "Closest approach" parameter (=14.9).

분자 B와 이온 i에 대한 UNIQUAC 모델은 다음과 같다[3.1.2.1].

$$\ln v_B^{UNI} = \ln \frac{\Phi_B}{x_B} + 1 - \frac{\Phi_B}{x_B} + q_B \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{jB} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{Bj}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right], \quad (26)$$

$$\ln v_i^{*UNI} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} + q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] - \ln v_i^\infty, \quad (27)$$

$$\text{여기서 } \ln v_i^\infty = \ln (r_i/r_w)^{2/3} + 1 - (r_i/r_w)^{2/3} + q_i [1 - \ln \tau_{wi} - \tau_{iw}], \quad (28)$$

$$\Phi_i = x_i r_i^{2/3} / \sum_j x_j r_j^{2/3}, \quad \theta_i = q_i x_i / \sum_j q_j x_j,$$

q_i = relative van der Waals surface area of species i = $A_w/2.5 \times 10^9$,

r_i = relative van der Waals volume of species i = $V_w/15.17$,

V_w = van der Waals volume [cm^3/mol],

A_w = van der Waals area [cm^2/mol],

τ_{ji} = Boltzmann factor = $\exp(-a_{ji}/T)$,

$a_{ji} = u_{ji} - u_{ii}$ = interaction energy parameter [K],

이다.

(나) 열역학 및 물리적 특성자료

증발 및 증류 공정의 효율적인 설계 및 특성 해석에 필요한 자

료는 열역학 및 물리적 특성 자료이다. 열역학적 특성자료는 기액평형자료, 기액평형모델 패러미터, 비열, 엔탈피, 증발잠열, 비열이고, 물리적 특성자료는 분자량, 용해도, 증기압, 밀도이다. 본 절에서는 H₂O, HNO₃, NaNO₃, AgNO₃를 중심으로 자료를 수집하여 Tables 3.1.2.1~6과 Figs.3.1.2.1~5에 나타내었다[3.1.2.5~8].

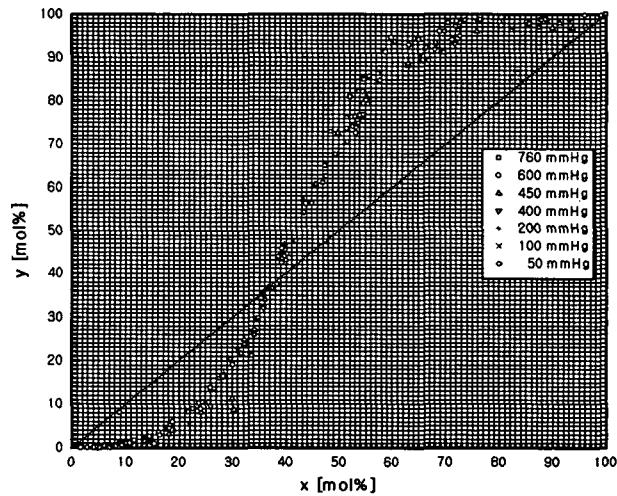


Fig. 3.1.2.1. x-y Diagram for HNO₃ in HNO₃-H₂O System at Various Pressures.

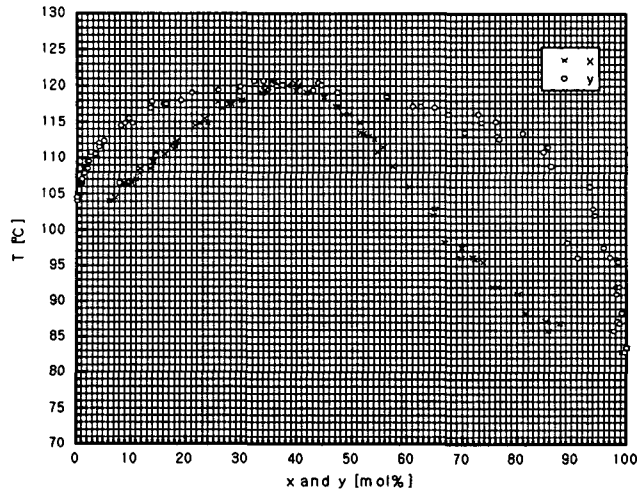


Fig. 3.1.2.2. T-x-y Diagram for HNO_3 in $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ System at 760 mmHg.

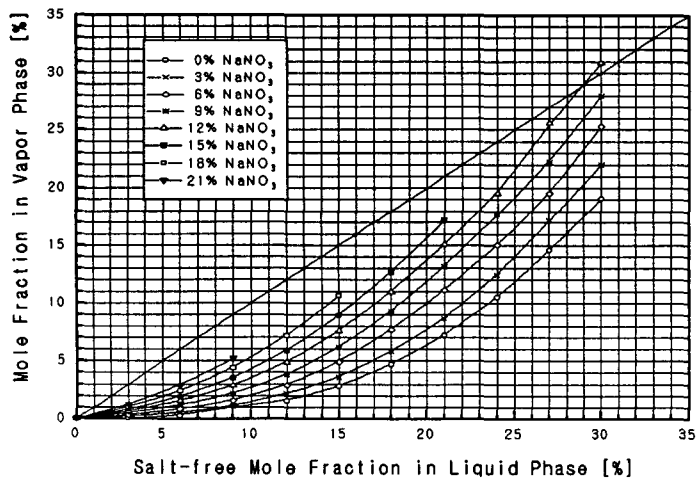


Fig. 3.1.2.3. x-y Diagram for HNO_3 in $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-NaNO}_3$ System as Function of the Concentration in the Liquid Phase of NaNO_3 at 760 mmHg.

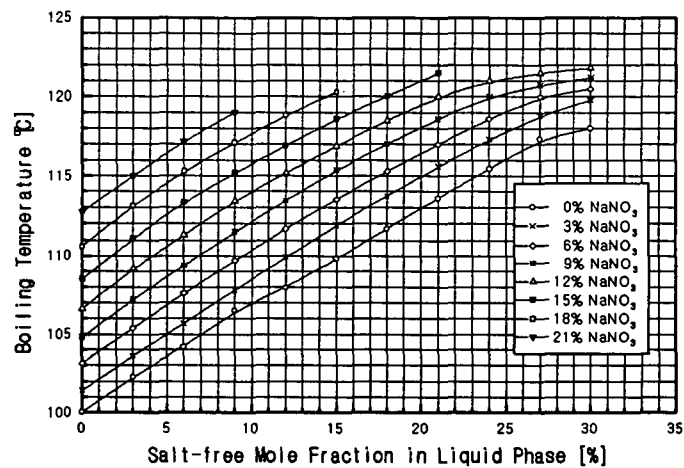


Fig. 3.1.2.4. Boiling Temperature of HNO₃-H₂O-NaNO₃ System as Function of the Concentration in the Liquid Phase of NaNO₃ at 760 mmHg.

Table 3.1.2.1. UNIQUAC Volume (r) and Surface Area (q) Parameters.

Species \ Parameters	r	q
H ₂ O	0.92	1.4
HNO ₃	1.64	1.60
H ₃ O ⁺	0.92	1.4
NO ₃ ⁻	0.189	0.842
Na ⁺	0.095	0.143
Ag ⁺	0.126	0.333

Table 3.1.2.2. Specific Heat of H₂O, HNO₃, NaNO₃ and AgNO₃ at 1 atm.

Materials	State	Eq. No ¹⁾	A	B	C	D	E	Range of Temperature [K]
H ₂ O	l	1	276.37	-2.0901	8.1250 × 10 ⁻³	-1.4116 × 10 ⁻⁵	9.3701 × 10 ⁻⁹	273.16 ~ 533.15
	g	2	33.363	26.790	2,610.5	8.8960	1,169.0	100 ~ 2,273.15
HNO ₃	l	1	131.25	-0.12190	1.7040 × 10 ⁻⁴	-	-	238.57 ~ 302.89
	g	2	33.440	70.500	1,041.0	44.700	473.00	100 ~ 1,500
NaNO ₃	c	1	19.08	0.2427	-	-	-	273 ~ 583
	l	1	155.64	-	-	-	-	583 ~ 703
AgNO ₃	c, α	1	78.78	0.0669	-	-	-	273 ~ 433
	c, β	1	107.53	-	-	-	-	433 ~ 482
	l	1	126.36	-	-	-	-	482 ~ 541

1) C_p [J/(mol · K)] = A + BT + CT² + DT³ + ET⁴ for eq. 1,

C_p [J/(mol · K)] = A + B $\left[\frac{(C/T)}{\sinh(C/T)}\right]^2$ + D $\left[\frac{(E/T)}{\cosh(E/T)}\right]^2$ for eq. 2 .

Table 3.1.2.3. Specific Enthalpy of H₂O, HNO₃, NaNO₃ and AgNO₃ at 1 atm.

Materials	State	Eq. No ¹⁾	A	B	C	D	E	Range of Temperature [K]
H ₂ O	l	1	276.37	-1.0451	2.7083 × 10 ⁻³	-3.529 × 10 ⁻⁶	1.8740 × 10 ⁻⁹	273.16 ~ 533.15
	g	2	33.363	6.99353 × 10 ⁴	2,610.5	1.03994 × 10 ⁴	1,169.0	100 ~ 2,273.15
HNO ₃	l	1	131.25	-0.06095	5.68 × 10 ⁻⁵	-	-	238.57 ~ 302.89
	g	2	33.440	7.33905 × 10 ⁴	1,041.0	2.11431 × 10 ⁴	473.00	100 ~ 1,500
NaNO ₃	c	1	19.08	0.12135	-	-	-	273 ~ 583
	l	1	155.64	-	-	-	-	583 ~ 703
AgNO ₃	c, α	1	78.78	0.03345	-	-	-	273 ~ 433
	c, β	1	107.53	-	-	-	-	433 ~ 482
	l	1	126.36	-	-	-	-	482 ~ 541

1) h [J/mol] = h⁰ + AT + BT² + CT³ + DT⁴ + ET⁵ for eq. 1,

h [J/mol] = h⁰ + AT + B coth(C/T) - D tanh(E/T) for eq. 2.,

h⁰ = integration constant.

Table 3.1.2.4. Heat of Vaporization of H₂O and HNO₃.

Materials	A	B	C	D	E	Range of Temperature [K]
H ₂ O	5.2053 × 10 ⁴	3.1990 × 10 ⁻¹	-2.1200 × 10 ⁻¹	2.5795 × 10 ⁻¹	-	273.16 ~ 647.13
HNO ₃	7.0600 × 10 ⁴	6.9300 × 10 ⁻¹	-	-	-	293.15 ~ 359.15

note. $H_{vap} [J/mol] = A(1 - T_r)^{(B+CT_r+DT_r^2+ET_r^3)}$,

$$T_r = T/T_c,$$

$$T_c = 520.00 \text{ K for HNO}_3 \text{ and } 647.13 \text{ K for H}_2\text{O}.$$

Table 3.1.2.5. Physical Properties of H₂O, HNO₃, NaNO₃ and AgNO₃.

Materials		H ₂ O	HNO ₃	NaNO ₃	AgNO ₃
Properties					
Formula weight		18.016	63.02	85.01	169.89
Specific gravity		1	1.502	2.168	4.352 ¹⁾
Boiling point [°C]		100	83	320	444
Melting point [°C]		0	-41.59	271	212
Vapor pressure	A	8.038	5.695	-	-
	B	1,714.134	606.351	-	-
	C	232.310	129.452	-	-
log P [mmHg] = A+B/[T(°C)+C]	Range of Temperature [°C]	1 ~ 100	0 ~ 90	-	-
Solubility [g/100g of water]		-	soluble in all proportions	73 ²⁾ ~ 180 ³⁾	122 ²⁾ ~ 952 ³⁾

1) at 19 °C referred to water at 4 °C.

2) at 0 °C.

3) at 100 °C.

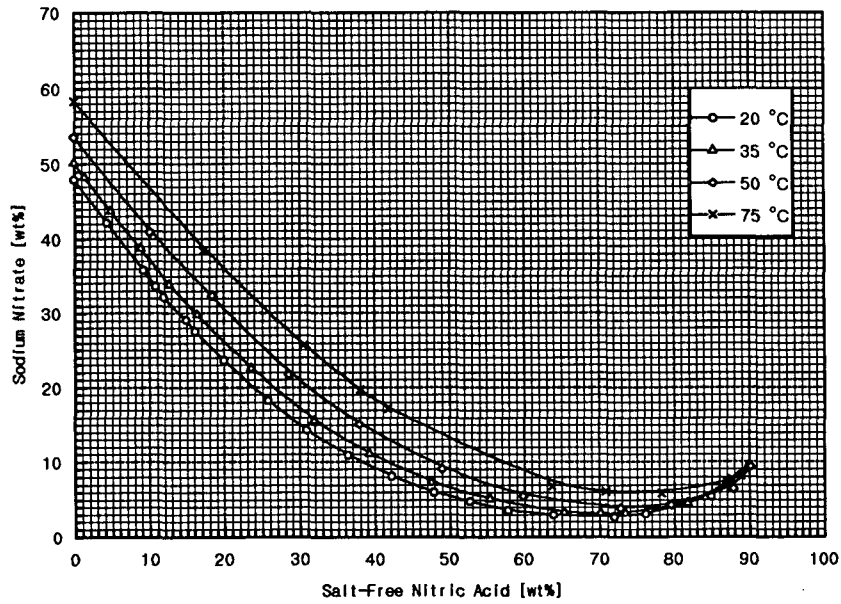


Fig. 3.1.2.5. Solubility of NaNO_3 in Nitric Acid Solution at Various Temperature.

Table 3.1.2.6. Density of Nitric Acid in Nitric Acid Solution.

wt %	A	B	C	D	E	F
0 ~ 50	4.063×10^4	-1.554×10^{-1}	1.096×10^{-3}	-2.798	2.478×10^{-2}	-2.761×10^{-4}
50 ~ 100	4.984×10^4	-1.092×10^{-1}	1.525×10^{-4}	-5.557	9.001×10^{-3}	1.289×10^{-5}

note. $\rho(T) = \rho_{\text{H}_2\text{O}}(T) + Ac + BcT + CcT^2 + Dc^3 + Ec^{3/2}T + Fc^{3/2}T^2$,

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T) = 999.65 + 0.20438T - 0.061744T^{3/2} ,$$

ρ [kg/m^3], T [$^{\circ}\text{C}$], c [mol/l].

(다) 증발공정에 대한 물질수지

증발공정에서의 물질 흐름을 Fig. 3.1.2.6에 나타내었다. 물질 흐름이 평형이 되면 증발용기의 수위가 일정하게 유지되고 증발용기 안에

는 비휘발성분이 계속 농축되며, 농축액의 끓는점은 계속 높아 진다.

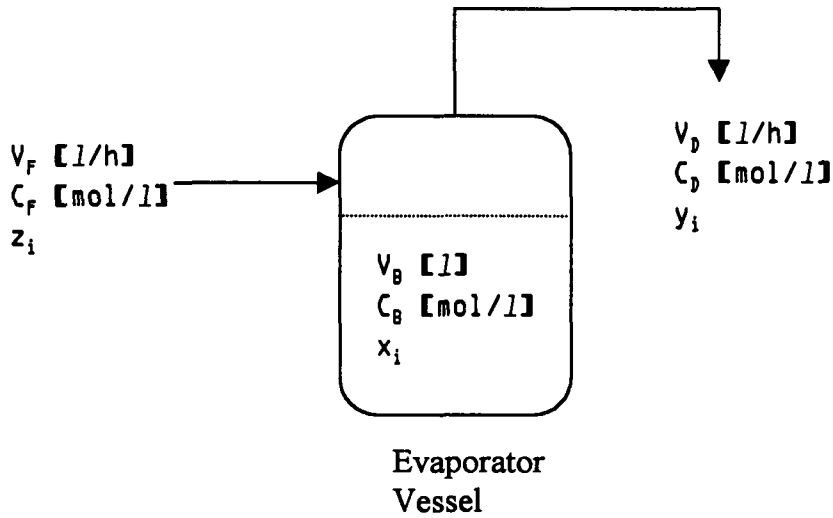


Fig. 3.1.2.6. Schematic Material Flow in Evaporation Process.

증발공정에서 각 성분의 조성변화를 예측하기 위하여 다음과 같은 가정을 하였다.

- 공급용액과 농축액은 해리되어 평형을 유지한다.
- 기상과 액상은 열역학적 기액평형관계에 있다.

폐액 중 각 성분 및 총괄 물질수지는 걸보기 물분율, 즉 해리되기 전의 물분율로 다음과 같이 표현하였다.

$$\frac{d(x_i^0 V_B C_B)}{dt} = v_F C_F z_i - V_D C_D y_i \quad , \quad (29)$$

$$\frac{d(V_B C_B)}{dt} = v_F C_F - v_D C_D \quad , \quad (30)$$

여기서 V_B = volume of concentrate [l],

v_F = volumetric flow rate of feed solution [l/hr],

v_D = volumetric flow rate of condensate [l/hr],
 C = molar concentration [mol/l],
 x^0 = apparent mole fraction in liquid phase,
 z = mole fraction in feed solution,
 y = mole fraction in vapor phase,
 i = water, nitric acid and salts,
 C_B, C_D, C_F = molar concentration of concentrate, condensate and
 feed solution, respectively [mol/l]

이다. 위의 물질수지에서 기상의 몰분을 y 는 화학평형에 있는 액상의 몰분을 x 와 기액평형에 있다.

위의 물질 수지식 (30)을 (29)에 대입하여 각 성분에 대한 식으로 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{dx_i^0}{dt} = [(z_i - x_i^0) - \eta_e(y_i - x_i^0)]/\xi \quad , \quad (31)$$

$$\text{농축액의 초기조건 : } C_B(0) = C_F, x_i(0) = z_i \quad (32)$$

$$\text{여기서 } \xi = \frac{V_B C_B}{v_F C_F} \quad , \quad (33)$$

$$\eta_e = \frac{v_D C_D}{v_F C_F} \quad (34)$$

이다.

(라) 증류탑 상세계산을 위한 수학적 모델

증류장치의 주요 구성품은 증류탑, 응축기, 환류분할기, 재비기이다. 증류탑 내부에는 기액분리를 위한 일련의 단(tray)이 일정 간격으로 설치된다. Fig. 3.1.2.7에 질산 농축을 위한 전형적인 증류 장치를 나타

내었다. 다성분계의 기액분리를 위한 다단 증류탑의 운전 및 설계 특성을 파악하기 위해서는 증류탑 내부 각 단에서의 온도, 압력, 각 상의 유속 및 조성을 물질 및 에너지 수지를 통하여 계산하여야 한다. 단에서의 에너지 및 물질 전달과정이 매우 복잡하기 때문에 보통 단평형 모델을 통하여 단순해석된다. 단평형 모델에서는 단을 떠나는 증기와 액체가 완전한 기액 평형에 도달해 있다고 가정하고, 물질수지, 에너지수지 및 열역학적 기액 평형 관계식을 이용하여 각 단에서의 온도, 압력, 유속 및 조성을 결정한다. 그 후 단효율을 고려하여 실제 수치로 보정한다. Fig. 3.1.2.8에 증류탑에서의 물질 및 에너지 흐름을 나타내었다. Simultaneous Correction법의 하나인 Naphtali-Sandholm의 MEH모델을 적용하여 Fig.3.1.2.8의 N개의 단에 대하여 물질수지(M), 상평형(E) 및 에너지수지(H)를 설정하면 다음과 같다[3.1.2.10];

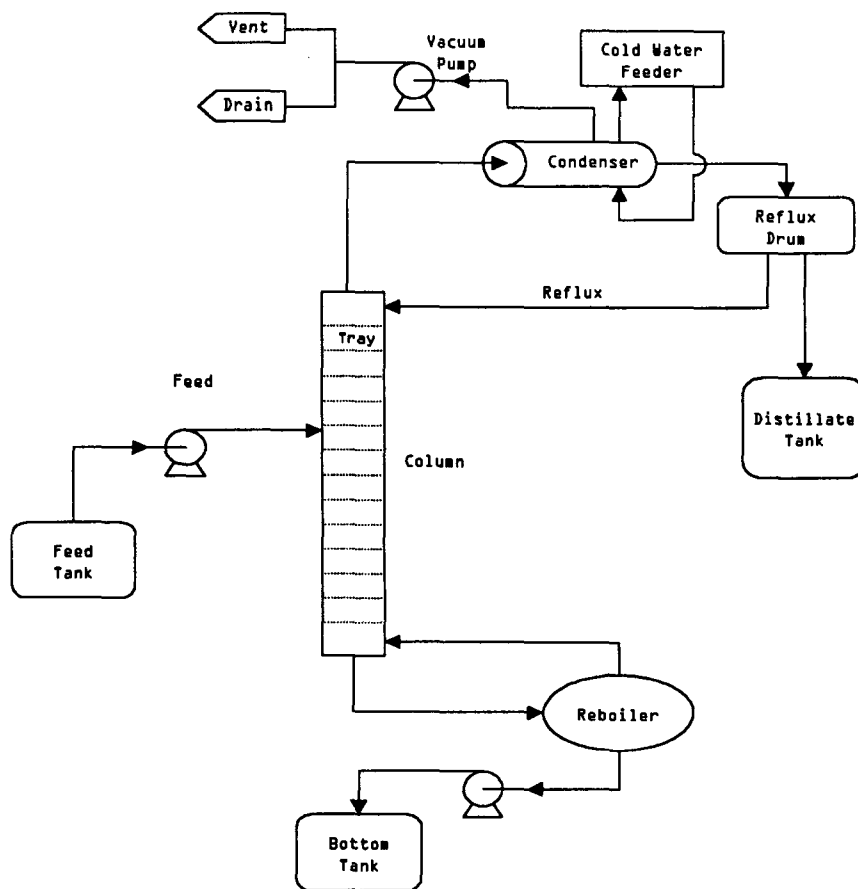


Fig. 3.1.2.7. Fractional Distillation Process.

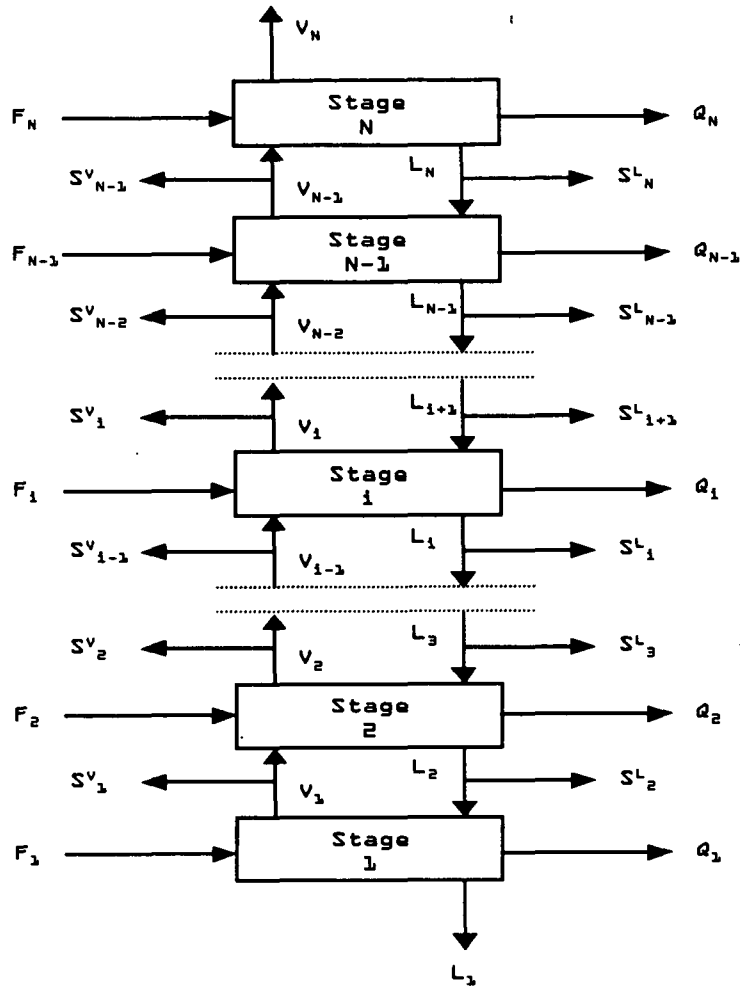


Fig. 3.1.2.8. General Countercurrent Cascade of N Stages.

① 재비기 (i=1)

재비기에서는 완전한 기액평형을 가정하여 상평형 수지식을 식 (36)~(38)에 나타내었다.

$$M_{j,i} = l_{j,i} \left(1 + \frac{S_i^L}{L_i} \right) + v_{j,i} \left(1 + \frac{S_i^V}{V_i} \right) - l_{j,i} - f_{j,i} = 0 \quad , \quad (36)$$

$$E_{j,i} = \frac{K_{j,i} l_{j,i} V_i}{L_i} - v_{j,i} = 0 \quad , \quad (37)$$

$$H_1 = \sum_k l_{k,1} - B = 0 \quad . \quad (38)$$

② 증류탑 ($i = 2 \sim N-1$)

상평형식은 단효율(Murphree efficiency)을 고려하여 다음과 같이 변형하여 나타내었다.

$$M_{j,i} = l_{j,i} \left(1 + \frac{S_i^L}{L_i} \right) + v_{j,i} \left(1 + \frac{S_i^V}{V_i} \right) - l_{j,i+1} - v_{j,i-1} - f_{j,i} = 0 \quad , \quad (39)$$

$$E_{j,i} = \frac{\eta_{j,i} K_{j,i} l_{j,i} V_i}{L_i} - v_{j,i} + \frac{(1 - \eta_{j,i}) v_{j,i-1} V_i}{V_{i-1}} = 0 \quad , \quad (40)$$

$$H_i = H_i^L \left(1 + \frac{S_i^L}{L_i} \right) + H_i^V \left(1 + \frac{S_i^V}{V_i} \right) - H_{i+1}^L - H_{i-1}^V - H_i^F + Q_i = 0 \quad (41)$$

③ 응축기 ($i=N$)

$$M_{j,N} = l_{j,N} \left(1 + \frac{S_N^L}{L_N} \right) + v_{j,N} \left(1 + \frac{S_N^V}{V_N} \right) - v_{j,N-1} - f_{j,N} = 0 \quad , \quad (42)$$

$$E_{j,N} = \frac{\eta_{j,N} K_{j,N} l_{j,N} V_N}{L_N} - v_{j,N} + \frac{(1 - \eta_{j,N}) v_{j,N-1} V_N}{V_{N-1}} = 0 \quad , \quad (43)$$

$$H_N = \sum_k l_{k,N} - RD \quad . \quad (44)$$

에너지 수지식 (38)과 (44)는 각각 재비기 및 응축기의 공급열량을 계산하기 위해서 특수하게 표현하였다. $N, NC, q_F, f_{j,i}, T_{Fi}, P_{Fi}, P_i, S_i^L, S_i^V, Q_i$ 가 알려지면 비선형 방정식계를 풀어서 $l_{j,i}, v_{j,i}, T_i$ 를 계산할 수 있다. 식 (36)~(44)의 비선형 방정식계는 보통 Newton-Rapson법으로 그 해를 구하게 되며, 계산절차는 Thomas 엘거리들을 따른다[3.1.2.10].

(3) 실험

(가) 증발공정에서의 질산회수 실험

증발실험장치는 Fig. 3.1.2.9과 같이 구성하였다. 구성 장비는 250 ml flask, magnetic stirring bar 1개, heating mantle/stirrer, vacuum-jacketted distilling head, feed pump, 온도계 2개, 냉각수 공급장치이다. 용액 중의 성분을 균일하게 혼합된 상태로 가열하여 증발시키기 위해 가열과 교반 기능을 동시에 갖춘 Heating mantle/stirrer를 사용하였다. Flask에서 상승하는 기체가 head 내에서 응축되어 다시 flask로 흘러내리지 않도록 단열이 된 vacuum-jacketted distilling head를 사용하였다. 온도계 중 하나는 flask의 neck을 통하여 bulb가 액상에 완전히 잠기도록 설치하였고, 다른 하나는 bulb가 distilling head의 응축기 입구에 내려오도록 설치하였다. Feed pump는 flask 안의 용액의 수위를 조절할 수 있도록 유량 조절이 가능한 pump를 사용하였다.

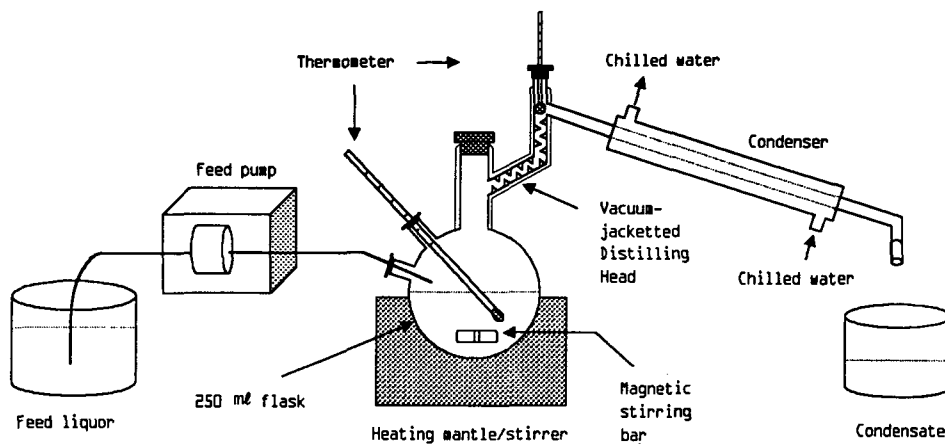


Fig. 3.1.2.9. Apparatus for Experimental Evaporation.

증발실험은 Table 3.1.2.7과 같이 HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$, $\text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$, $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ 용액을 대상으로 하여 수행하였다.

Table 3.1.2.7. Compositions in Evaporational Solution.

Solution		H ₂ O	HNO ₃	NaNO ₃	AgNO ₃	Total
3.5 M HNO ₃	M	47.2	3.5	-	-	50.7
	x	0.931	0.069	-	-	1.000
3.5 M HNO ₃ + 0.5 mol% NaNO ₃	M	47.2	3.5	0.255	-	50.955
	x	0.926	0.069	0.005	-	1.000
3.5 M HNO ₃ + 1 mol% NaNO ₃	M	47.2	3.5	0.512	-	51.212
	x	0.924	0.066	0.01	-	1.000
3.5 M HNO ₃ + 0.5 mol% AgNO ₃	M	47.2	3.5	-	0.255	50.955
	x	0.926	0.069	-	0.005	1.000
3.5 M HNO ₃ + 0.5 mol% NaNO ₃ + 0.5 mol% AgNO ₃	M	47.2	3.5	0.255	0.255	51.21
	x	0.922	0.068	0.005	0.005	1.000

부피가 250 ml인 flask 내에 100 ml의 용액을 미리 채워두고 따로 준비된 동일한 조성의 용액 3 l를 연속적으로 공급하였다. 실험이 진행되는 동안 flask 내의 수위가 일정하도록 펌프 유량속도를 조절하였다. 처리량이 500 ml가 될 때 응축액을 수집하여 질산 및 염의 농도를 titrator (Metrohm 682 Titroprocessor)와 Atomic Absorption Spectrometer (Perkin Elmer Model 1100B)를 이용하여 각각 분석하였다.

(4) 결과 및 고찰

(가) 증발 공정

증발공정에 대한 조성예측모델을 수치해석으로 풀어 응축액과 농축액에서의 질산농도와 농축액의 끓는점을 계산하였다. 실험 및 계산결과는 다음과 같이 정의한 증발률(Evaporation Factor)에 따라 나타내었다.

$$\text{증발률(Evaporation Factor)} \equiv \frac{\text{처리된 공급용액의 총 부피}}{\text{flask 내의 용액 부피}} \quad (35)$$

① 실험치 및 계산치의 비교

Fig. 3.1.2.10에 3.5 M 질산용액을 증발하였을 때 응축액의 질산농도를 나타내었다. 증발률 30까지 비교적 예측이 잘되고 있다.

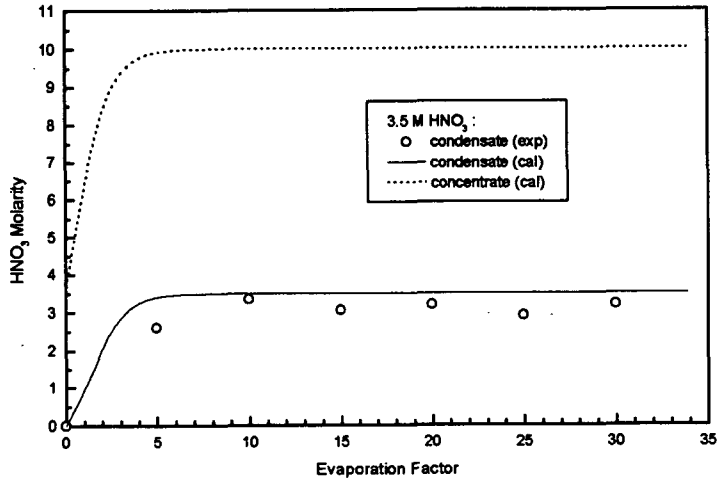


Fig. 3.1.2.10. Molarity of Nitric Acid in the Condensate and the Concentrate during the Evaporation of 3.5 M HNO₃ Solution.

Fig. 3.1.2.11에 3.5 M HNO₃ + 0.5 mol% NaNO₃의 용액을 증발하였을 때 응축액의 질산농도를 나타내었다. 증발률 25 이하에서는 비교적 예측이 잘되고 있다. 증발률 25 이상에서 실험치에서 나타나는 공비점 내림 현상을 계산치에 의해 충분히 표현되지 못하고 있다.

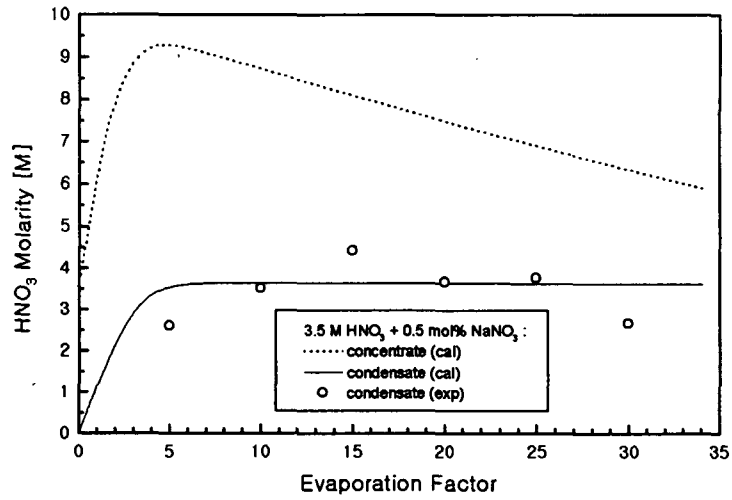


Fig. 3.1.2.11. Molarity of Nitric Acid in the Condensate and the Concentrate during the Evaporation of 3.5 M HNO₃ + 0.5 mol% NaNO₃ Solution.

Fig. 3.1.2.12에 3.5 M HNO₃ + 1 mol% NaNO₃의 용액을 증발하였을 때 응축액의 질산농도를 나타내었다. 증발률 15 이하에서는 비교적 예측이 잘되고 있다. 증발률 15 이상에서는 실험치에서 나타나는 공비점 내림 현상을 계산치에 의해 충분히 표현되지 못하고 있다.

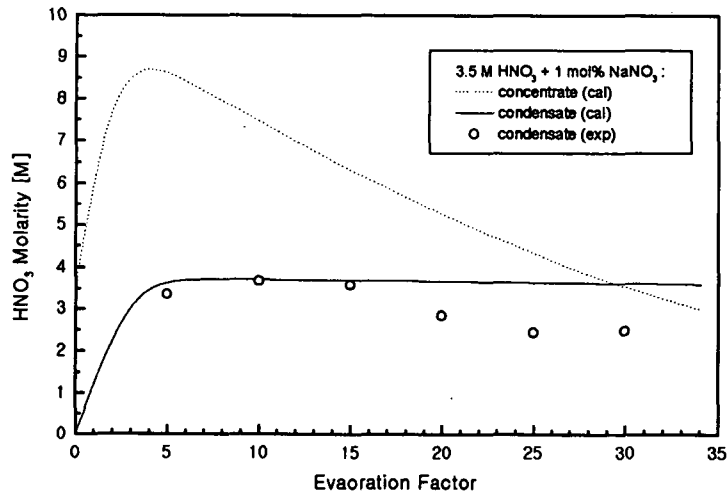


Fig. 3.1.2.12. Molarity of Nitric Acid in the Condensate and the Concentrate during the Evaporation of 3.5 M HNO₃ + 1 mol% NaNO₃ Solution.

Fig. 3.1.2.13에 증발률에 따른 농축액의 온도 측정치와 계산치를 나타내었다. 세 용액의 경우 농축액의 실제 온도가 이론상의 끓는점보다 최고 5℃ 정도 높게 유지되고 있다. 실험치와 계산치 모두 염농도가 높을수록 끓는점이 높게 나오고 있다.

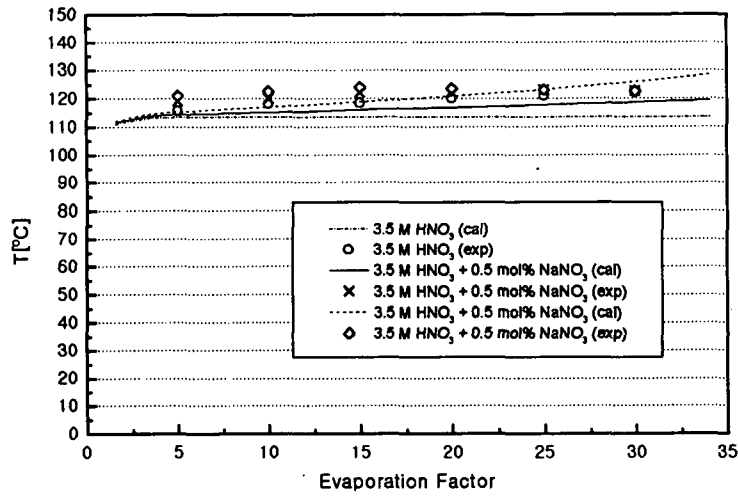


Fig. 3.1.2.13. Calculated and Experimental Temperature in the Concentrate during Evaporation.

② 염 농도의 영향

Fig. 3.1.2.14에 증발률에 따른 응축액의 질산농도를 나타내었다. Fig. 2-12에서 순수 질산용액의 경우 응축액의 질산농도는 증발률이 증가함에 따라 일정하게 유지되고 있다. 염 용액의 경우 peak는 그 계에서 최초로 도달하는 공비점이며, peak 이후에는 공비점 내림이 일어난다. 염 농도가 높을수록 최초 공비점이 조기에 그리고 낮게 나타나고 있다. Fig. 3.1.2.14에서 증발률 10 이상에서는 1 mol% NaNO₃ 용액보다도 0.5 mol% NaNO₃ 용액에서의 질산농도가 커지고 있다. 이로 미루어 증발률이 큰 증발공정에서는 질산회수량이 최대가 되는 공급 염 농도가 존재함을 알 수 있다.

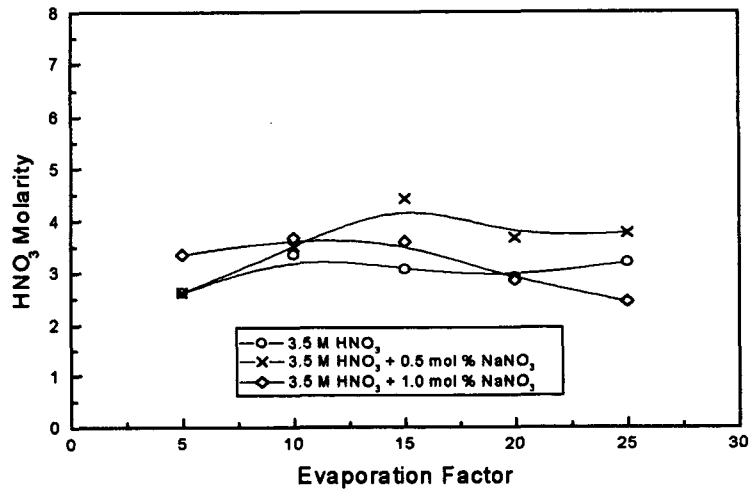


Fig. 3.1.2.14. Molar Concentration of Nitric Acid in the Condensate during the Evaporation of 3.5 M Nitric Acid Solution Containing Sodium Nitrate.

③ 염 종류의 영향

Fig. 3.1.2.15에 3.5 M 질산 용액을 증발하였을 때 응축액의 질산 농도를 나타내었다. 증발률 30까지 0.5 mol% NaNO₃와 AgNO₃이 사이의 질산회수량의 차이가 크지 않음을 알 수 있다.

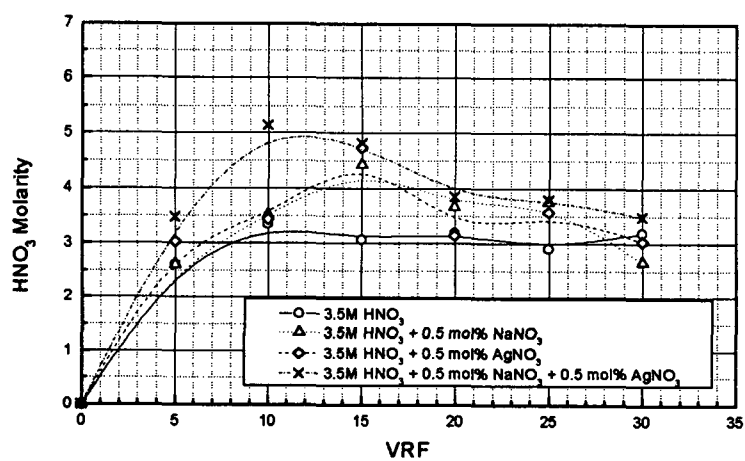


Fig. 3.1.2.15. Molar Concentration of Nitric Acid in the Condensate during the Evaporation of Nitric Acid Solution Containing Sodium and Silver Nitrate.

(나) 증류공정 계산

증발공정에서 약 3.5 M의 질산용액이 발생하는데, 여기서는 엄격한 계산을 위하여 이 보다 약간 작은 2.6 M의 질산용액이 공급되는 증류탑 계산을 수행하였다. 본 증류탑의 목표는 증발에 의해 얻어진 2.6 M의 질산농축수를 농축하여 탑 하부에서 12 M의 질산용액을 얻는 것으로 한다. Table 3.1.2.8에 목표로 하는 질산농축 증류탑의 최종 물질수지를 나타내었다.

Table 3.1.2.8. Material Specification of Distillation Column.

Location	Materials	Mole Fraction	Flow rate		
			mols/h	kg/h	l/h
Feed 2.6 M HNO ₃ 25°C	HNO ₃	0.05	9.98	0.62	0.41
	H ₂ O	0.95	187.72	3.38	3.39
	합계	1.00	197.60	4.00	3.80
Distillates 0.0025 M HNO ₃	HNO ₃	4.5×10^{-9}	0.01	0.00063	0.00042
	H ₂ O	0.999955	164.69	2.967	2.97
	합계	1.00	164.70	2.97	2.97
Bottoms 12 M HNO ₃	HNO ₃	0.30	9.87	0.62	0.41
	H ₂ O	0.70	23.03	0.41	0.42
	합계	1.00	32.90	1.03	0.83

먼저 탑효율을 100%로 가정하고, Table 2-8의 물질수지를 만족하는 증류탑의 이론단수(N)와 환류비(R)를 계산하여 Fig. 3.1.2.16에 나타내었다. 계산결과의 신뢰성을 위하여 잘 알려진 Fenske 및 Underwood 상관식 [3.1.2.11]을 이용하여 최소단수와 최소환류비를 계산하였는데, 결과는 각각 4, 0.24이었다. 계산결과에서의 이론단수는 재비기와 응축기를 포함하고 있기 때문에 상관식에 의한 결과와 맞추기 위하여 이론단수를 6으로 결정하였고, 환류비가 작을수록 필요한 열량이 작기 때문에 최적환류비는 0.25로 선정하였다.

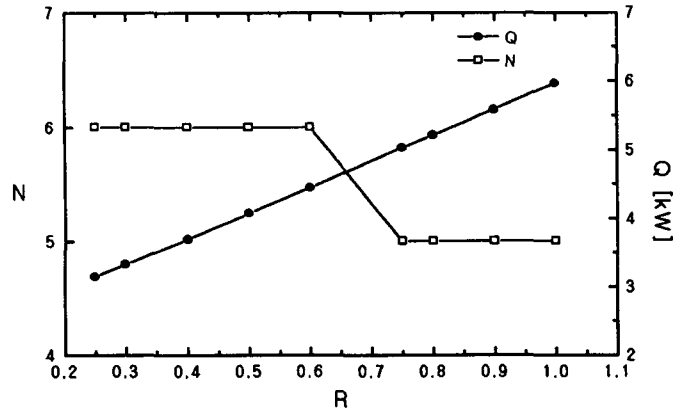


Fig. 3.1.2.16. Theoretical Number of Plate and Heating Rate vs. Reflux Ratio.

다음으로 환류비(0.25)를 고정하여, 탑 상하부의 목표 순도가 나오는 탑 효율(η), 실제 단수(N), 공급단의 위치(N_F)를 반복하여 계산하였다. 그 결과를 제품의 순도(x_B, x_D), 재비기 및 응축기 열량(Q_R, Q_C)과 함께 Table 3.1.2.9에 나타내었다. Table 3.1.2.9에서 알 수 있듯이 필요한 열량은 효율에 따라 거의 변화가 없지만, 단의 수는 급격히 줄어든다. 실험실 규모의 증류장치에 사용되는 Bubble cap형 단은 보통 효율이 80%이상이기 때문에 보수적 견지에서 탑효율 70%인 11단(순수한 단의 수는 9)만으로도 소기의 목적을 달성할 수 있다. Table 2-9의 탑효율 70%, 11단의 증류탑에 대하여 탑내의 조성, 유속, 온도를 모사하여 Figs. 3.1.2.17~19에 나타내었다. Figs. 3.1.2.17~19에서 1단은 재비기를, 11단은 응축기를 말한다. Fig. 3.1.2.18로부터 공급단(6단) 이하의 단에서 유속의 변화가 심하기 때문에 물질전달이 대부분 공급단 이하에서 일어남을 알 수 있다. 11단(응축기)에서 물의 기상의 유속이 떨어지는 이유는 응축되어 환류로 탑에 재주입하기 때문이다. Fig. 3.1.2.19에서 농축액의 최종온도는 약 119 °C이고, 응축수는 100 °C로써 끓는점 오름이 없는 것으로 미루어 거의 순수한 물만이 배출됨을 알 수 있다. 공급단의 온도는 약 103 °C로써 25 °C였던 공급액의 온도가 급격하게 상승함을 알 수 있다.

Table 3.1.2.9. Specification of the Distillation Column according to Column Efficiency.

η (%)	N	N_F	x_B	x_D	Q_R [kW]	Q_C [kW]
100	6	4	0.302	5.06×10^{-2}	2.674	0.470
90	7	5	0.302	5.06×10^{-2}	2.674	0.470
80	9	5	0.302	2.29×10^{-2}	2.672	0.467
70	11	6	0.302	2.23×10^{-2}	2.671	0.467
60	13	7	0.302	3.79×10^{-3}	2.671	0.467
50	17	9	0.302	2.48×10^{-3}	2.671	0.467

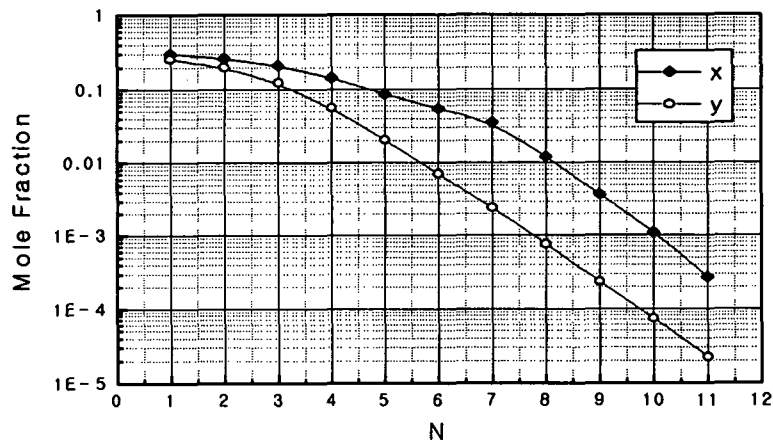


Fig. 3.1.2.17. Mole Fraction of Nitric Acid in the Liquid and Vapor Phase within the Distillation Column.

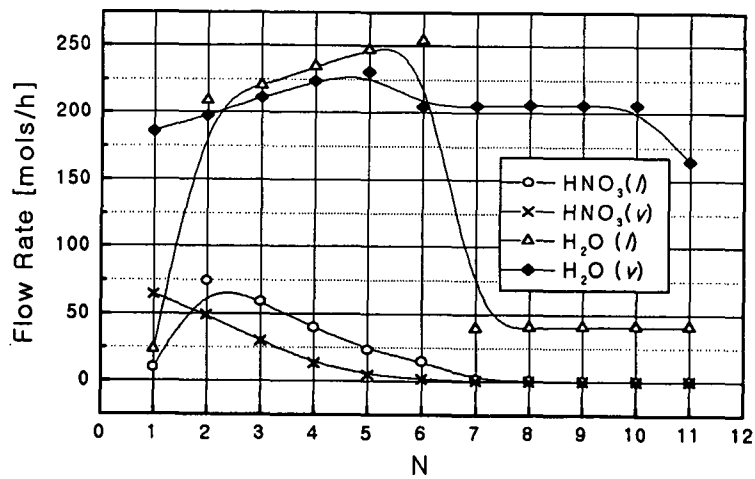


Fig. 3.1.2.18. Flow Rate of Nitric Acid and Water in the Liquid and Vapor Phase within the Distillation Column.

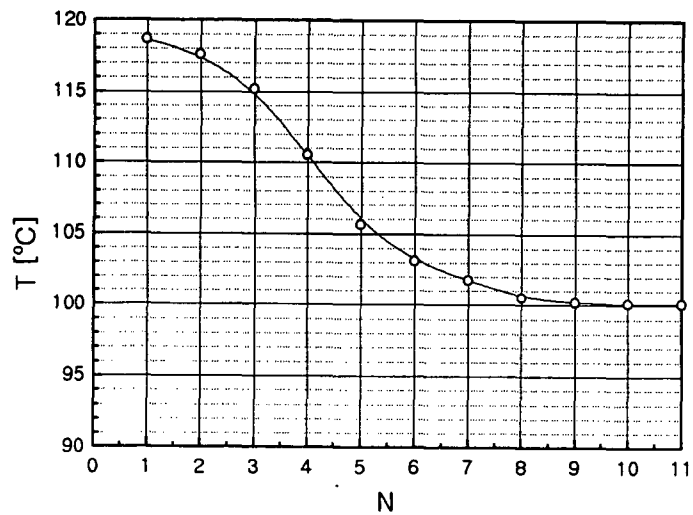


Fig. 3.1.2.19. Temperature Profile in the Distillation Column.

(5) 결론

증발공정에서 회수된 응축액의 질산농도에 대한 계산치 및 실험치에 의하면 염 농도가 높을수록 기액평형에 빨리 도달되었고, 기액평형에 가깝게 기액분리가 일어났다. 계산치에 의하면 농축액의 질산농도는 실제 농축액의 질산농도 변화와 일치하게 증발이 진행될수록 낮아졌다. 증발이 계속되면 농축액의 질산량(농도 및 절대량)은 거의 무시할 수 있을 정도로 낮아지리라 예상된다. 순수 질산 용액의 경우 전범위의 증발률에서 예측이 잘되었다. 염이 함유된 용액의 경우 증발률이 25까지는 예측이 잘되었지만, 증발률이 클 때는 공비점 내림 현상이 충분히 표현되지 못하였다. 염 농도가 클수록 계산치와 실험치 모두 농축액의 온도가 높게 나타났다.

염 농도가 높을수록 최초 공비점이 조기에 그리고 낮게 나타났다. 증발률이 큰 증발공정에서는 질산회수량이 최대가 되는 공급 염 농도가 존재함을 알 수 있었다. 전범위의 증발률에서 염 종류에 의한 염효과의 차이는 크지 않았다.

다성분 및 다단 분리에 포괄적으로 적용되는 SC법을 이용한 증류탑 모사프로그램을 이용하여, 질산 농축을 위한 실험실 규모의 다단증류탑의 특성을 파악하였다. 증발률이 25인 증발공정에서 발생하는 2.6 M의 질산 응축수를 12 M의 질산용액으로 농축하기 위한 증류탑 조건을 계산하였다. 단 효율이 70% 이상인 9개의 단으로 구성된 증류탑을 환류비 0.25, 재비기 공급 열량 2.7 kW, 응축기 열량 0.4 kW로 운전할 경우 시간당 1.03 kg의 12 M의 고농도 질산용액과 2.97 kg의 물을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

Nomenclature

M = Residual of component material balance [mol/s]

E = Residual of phase equilibrium expression [mol/s]

H = Residual of energy balance [J/s]
 i = tray
 j = component
 V = Vapor flow rate [mol/s]
 L = Liquid flow rate [mol/s]
 S^V = Vapor-sidestream flow rate [mol/s]
 S^L = Liquid-sidestream flow rate [mol/s]
 ℓ = Component flow rate in liquid [mol/s]
 ψ = Component flow rate in vapor [mol/s]
 f = Component flow rate in feed [mol/s]
 s^L = Liquid-sidestream ratio
 s^V = Vapor-sidestream ratio
 q_F = Liquid fraction in feed
 Q = Heat-transfer rate [J/s]
 H^L = Enthalpy of liquid [mol/s]
 H^V = Enthalpy of vapor [mol/s]
 H^F = Enthalpy of feed [mol/s]
 h^L = Enthalpy of component in liquid phase [J/mol]
 h^V = Enthalpy of component in vapor phase [J/mol]
 h^F = Enthalpy of component in feed [J/mol]
 $\ell_{j,i} = x_{j,i} L_i$
 $\psi_{j,i} = y_{j,i} V_i$
 $f_{j,i} = z_{j,i} F_i$
 $s_i^L = S_i^L / L_i$
 $s_i^V = S_i^V / V_i$

나. 분해 생성폐기물 Ag 회수기술

(1) 전기화학적 회수기술

(가) 서문

양극에서 전기화학적으로 생성되는 강력한 산화제를 매개체로 사용하는 전기화학적 매개산화 (mediated electrochemical oxidation, MEO) 공정은 상온의 수용성 공정으로써 유해한 혼성폐기물을 산화시키는데 사용된다 [3.1.2.12~13]. 역사적으로 질산 매질하에서 매개체로써 Ag^{2+} 는 난용성 형태인 PuO_2 를 용해시키는데 이미 적용되었으며[3.1.2.14~15], 최근에 유기물질을 이산화탄소와 물로 산화시키는데 응용하는 연구가 수행되고 있다[3.1.2.16~19]. 전기화학적 매개산화공정의 효율은 공정의 조업기간 동안 난용성 잔유물 뿐만아니라 핵종이 양극실에 축적됨에 의해 점진적으로 감소하게 된다. 이렇게 공정의 조업 효율이 감소되면 본래의 공정효율이 유지되도록 하기 위해 양극 전해용액을 교환해 주어야 한다. 이 결과로 인해 폐 양극 전해용액이 폐기물로 발생된다. 이와같이 발생된 폐 양극 전해용액은 증발 및 분별 증류를 통해 농축되거나 재생되어 재활용함으로써 그 발생 부피를 감소시킬 수 있다[3.1.2.20]. 증발에 의한 폐 전해용액의 감용에 앞서 함유된 Ag를 회수해야 하며[3.1.2.21], 이는 증발기의 원활한 가동과 고가의 Ag를 재사용 하기 위해 필요하다.

질산용액에서 Ag의 회수는 화학적 또는 전기화학적 처리방법에 의해 이루어질 수 있다. Hsu 등[3.1.2.22]은 침전제로 HCl을 사용하여 Ag를 AgCl입자의 형태로 침전시키고, 침전된 입자를 원심분리를 통해 폐 양극 용액으로부터 분리하여 회수하는 화학적 처리공정에 대하여 보고하였다. 그러나 이 방법에 의해서 분리된 AgCl을 전기화학적 매개산화 공정에 재이용하기 위해서는 AgCl을 NaOH 및 H_2O_2 를 첨가하여 반응[3.1.2.21]시킴으로써 금속 Ag로 전환시키는 부가적인 공정이 필요하고, 이를 통해서 이

차폐기물이 발생하는 단점이 있다.

이와는 달리 전해방법에 의한 Ag 회수방법을 적용함에 의해 폐 양극용액으로부터 금속 Ag를 직접적으로 얻을 수 있다. 전기화학적 방법은 금속 이온을 금속원소 상태로 환원시켜 껍질과 같이 벗겨지거나 입자와 같은 상태로 회수하는데 가장 일반적으로 사용된다[3.1.2.23]. 전해방법에 의한 Ag 침적물은 질산용액에서 결정의 형태로 얻을 수 있다고 잘 알려져 있다[3.1.2.24]. 현재까지 전해 정련 관점으로 부터 저농도 질산용액에서 Ag의 전기화학적 결정화에 대한 많은 연구가 보고되고 있다[3.1.2.25~30]. 그러나 전기화학적 매개산화 계통으로부터 발생하는 폐 양극용액의 질산 농도는 전해정련 조건이 그것보다 훨씬 높다.

따라서 본 연구의 목적은 질산용액 내에서 전기화학적 방법으로 Ag를 회수할 수 있는지를 조사하는데 있다. 본 보고서에서는 질산용액 내에서 Ag의 전기화학적 회수에 대한 기초특성을 순환전압전류법으로 조사하였고, 정전류법 및 정전위법으로 전류밀도, 질산농도, 온도 및 수력학적 인자를 포함한 여러 가지 전해 조건이 Ag의 회수 효율에 미치는 영향을 고찰하였다.

(나) 실험장치 및 방법

① 순환전압전류법

$\text{Ag}^+/\text{Ag}-\text{HNO}_3$ 계의 산화환원 특성조사를 위한 실험장치는 Bioanalytical System사 제품 BAS 100B/W 를 사용하였다. Cyclic voltammetry를 위한 셀은 이중 실린더형의 전해셀을 제작하였는데, 양극반응과 음극반응이 혼합되어 영향을 받지 않도록 직경 30cm 의 다공질 유리판을 이용하여 셀을 분리하였다. Working Electrode는 직경이 5 mm인 백금 회전판 전극 (Rotating Disk Electrode, RDE)을 사용하였다. Reference Electrode 는 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, $\text{Hg}_2\text{SO}_4(0.5 \text{ M})$ 를 사용하였으며, 본 논문에서 특

별한 언급이 없으면 이 전극에 대한 전위 값을 나타내는 것이다. Counter Electrode 는 양극셀 내에 백금판을 설치하여 사용하였다.

시약은 Ultrapure Water System 사 제품 Nanopure MD4744로 정제된 물(저항이 18 M Ω -cm 이상인 초순수)을 사용하여 제조하였다. Ag⁺ 이온은 Merck 사 제품으로 순도 99.8% 인 AgNO₃ 를 사용하였고 지지 전해질은 동일회사 제품 65%의 HNO₃ 를 사용하였다.

실험방법은 3 ~ 5 M HNO₃ 용액에 Ag⁺ 이온을 0 ~ 5 mM 정도 용해시킨 후 고순도 N₂ 가스를 통과시켜 용존산소를 제거한 후 cyclic voltammetry 방법으로 실험하였으며, 전류의 Scan Rate 변화 및 전극의 회전속도의 영향을 주로 관찰하였다. 실험 전 전극을 600 번 연마지로 연마하고 0.05 μ m Al₂O₃ 분말로 polishing 한 후 질산용액에서 전처리하여 깨끗이 한 후 실험하였다.

② Ag(I) 이온의 회수방법

전해방법에 의한 Ag의 회수는 전통적으로 세 개의 전극이 설치되는 H형 전해조에서 정전위를 가해주는 방법으로 수행하였다. 전해조는 음이온교환막, AM-1 (Electro-synthesis Co., Inc., USA)에 의해 양극실과 음극실로 나누어져 있다. 이 전해조의 형태는 다른 문헌에 수록되어 있다[3.1.2.31]. 음극으로는 직경이 12 mm이고 길이가 25 mm인 회전 원통형 백금전극을, 양극으로는 폭이 15 mm 이고 길이가 25 mm인 백금판을 각각 사용하였다. 실험에서 모든 전극 전위는 mercurous sulfate 전극 (Hg/Hg₂SO₄, 0.5 M H₂SO₄)에 대하여 측정하여 기록하였다.

실험변수로 전류밀도, 전극전위, 질산농도, 온도 및 전극의 회전속도를 선정하여 실험을 수행하였다. 음극실에는 항상 질산의 농도가 실험조건에 맞게 조절되고, AgNO₃의 농도가 0.1 M인 300 ml의 용액을 채웠다. 양극용액 또한 음극용액의 질산농도와 동일한 질산용액 300 ml를 채웠다. 전기화학적 Ag회수 실험전에 원통 전극 표면을 0.5 μ m의 알루미나 현탁액

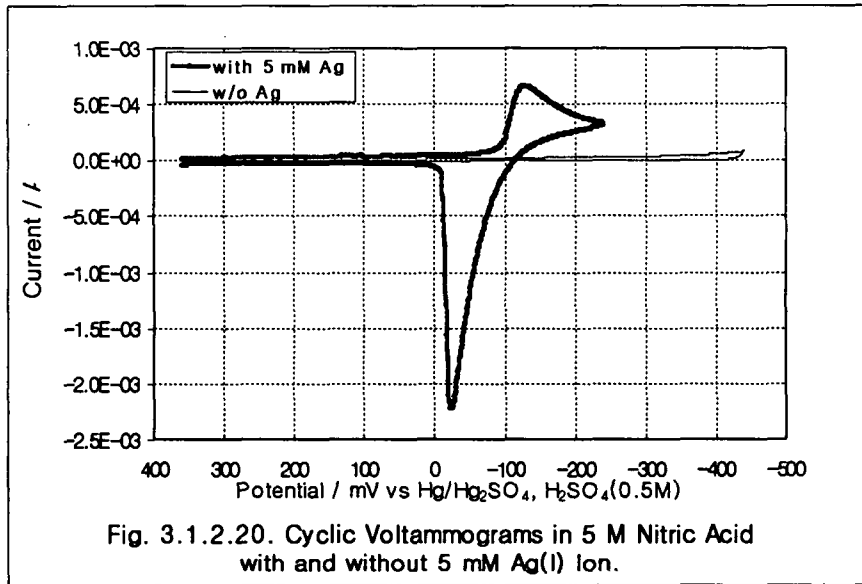
으로 연마하였다. 실험에서 사용한 모든 용액은 분석급 시약을 초순수 (Barnstead NANO pure, 17.6 MW cm)에 용해시켜 준비하였다. 실험 온도는 항온조를 사용하여 항상 일정한 온도를 유지하였다.

모든 실험에 있어서 전류의 공급 및 전위의 측정은 potentiostat (M273, EG&G PAR 혹은 JS P-500, Ji Sang Electric Co.)를 사용하여 수행하였다. 전기화학적 실험방법은 정전류 혹은 정전위 기법을 이용하였으며, 전착이 진행되는 동안 일정시간 간격으로 음극용액의 시료를 채취하여 원자흡수분광기 (Perkin Elmer 1100B)에 의해 Ag를 정량하였다. 이 결과를 통해 여러 가지 실험조건에서 Ag의 회수율 및 전류효율을 계산하였다. 전해가 완료된 다음 Ag가 전착된 원통 전극의 사진을 촬영하였다. 모든 실험에서 전착된 Ag의 일부는 전극에서 자발적으로 떨어져 나왔으며, 떨어지지 않은 Ag는 강제적으로 벗겨내었다. 이와 같이 회수된 Ag 침적물은 탈염수에 씻은 후 진공 오븐에서 건조시킨 다음 광학현미경 (KH-2200 MD2, Hi-Scope Compact Microvision System, Hirox)으로 미세구조를 관찰하였다.

(다) 결과 및 고찰

① 순환전압전류법에 의한 기초 특성

Fig. 3.1.2.20. 은 5 M 질산 용액에서 basic current 가 은 이온 전착에 미치는 효과를 보기 위하여 rpm = 0, scan rate = 100 mV/sec 인 조건에서 구한 cyclic voltammogram 과 5 mM Ag(I) 이온이 첨가된 용액에서 구한 cyclic voltammogram 이다. 이 실험에서 scan 시작점은 전기 이중 층 영역인 360 mV에서 시작하였고 -240 mV 및 -440 mV에서 역주사시켰다. 이 그림에서 scan rate = 100 mV/sec 인 경우 질산에 의한 basic current 는 Ag(I) 전착전류에 영향을 주지 않으며 전극을 회전시켰을 때도 같은 결과를 얻었다. 전착피크전위의 위치는 -127 mV 였고 역



방향주사시 전착된 결정체가 전해되는 산화피크는 -7 mV 였다. 이것은 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}$ 반응에 대한 표준 산화환원 전위인 118 mV 보다 음극으로 이동되었는데, 이것은 본 실험에 사용된 장치 및 전해질특성에 기인된 것이다. Ag(I) 이온의 전착 피크 전류와 산화 피크의 비인 $|i_{pa}|/|i_{lc}|$ 의 값은 3.3으로써 전착 및 전해반응이 비가역적인 반응임을 보여준다. 그러나 총 전착전하량과 전해전하량은 같아서 전착 및 전해 효율이 거의 100%임을 알 수 있다.

Fig. 3.1.2.21. 은 5 M 질산 매질에 5 mM Ag(I) 이온을 첨가한 용액에서 전극의 회전속도를 0 ~ 3,000 rpm 까지 변화시키며 Fig. 3.1.2.20. 과 같은 scan rate 로 얻은 cyclic voltammogram들이다. 전착전류는 500 rpm 이상에서 피크전류를 형성하지 않고 한계전류에 도달하였고 rpm 증가시 증가하는 경향을 보였다. Anodic 피크 전위는 rpm 증가에 따라 양극으로 이동하였고 피크전류도 증가하였다.

Fig. 3.1.2.22.는 질산농도의 영향을 보기 위하여 3 M 및 4 M 질산용액에서 동일한 실험을 수행하여 전착한계전류(Cathodic Limiting Current, i_{lc}) 및 용해 피크전류(Anodic Peak Current, i_{pa})를 나타낸 것이다. 이

그래프에 의하면 질산농도가 3 ~ 5 M 범위인 경우 전착전류는 질산농도에 영향을 받지 않음을 알 수 있으며, 오히려 i_{pa} 값이 질산농도 증가시 약간 감소하는 경향을 보였다. 그리고 전극회전속도의 영향도 i_{Lc} 에서 보다 i_{pa} 에서 크게 나타났다.

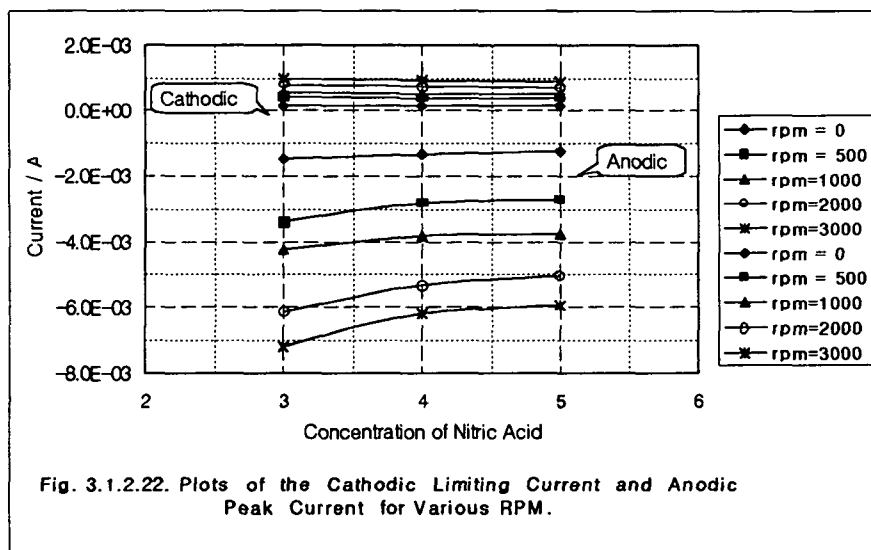
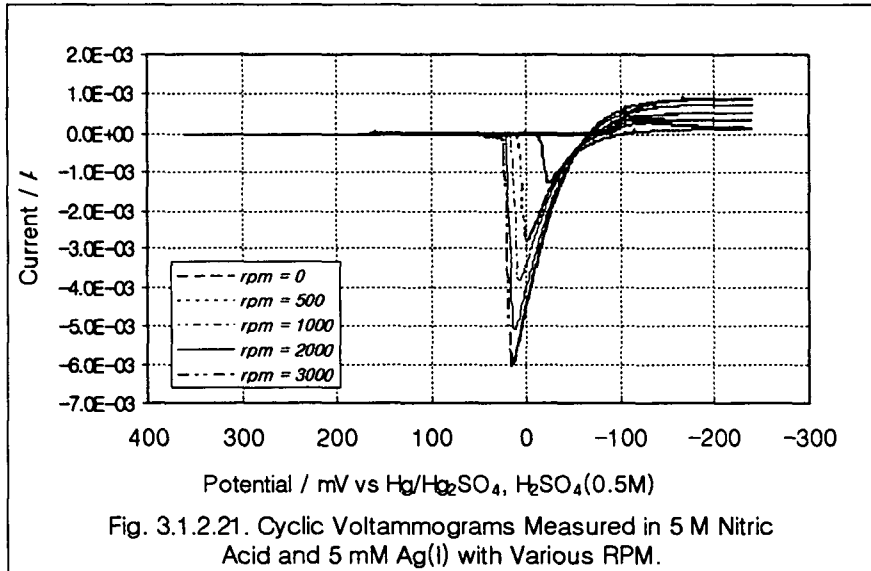
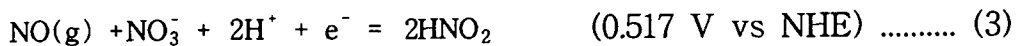


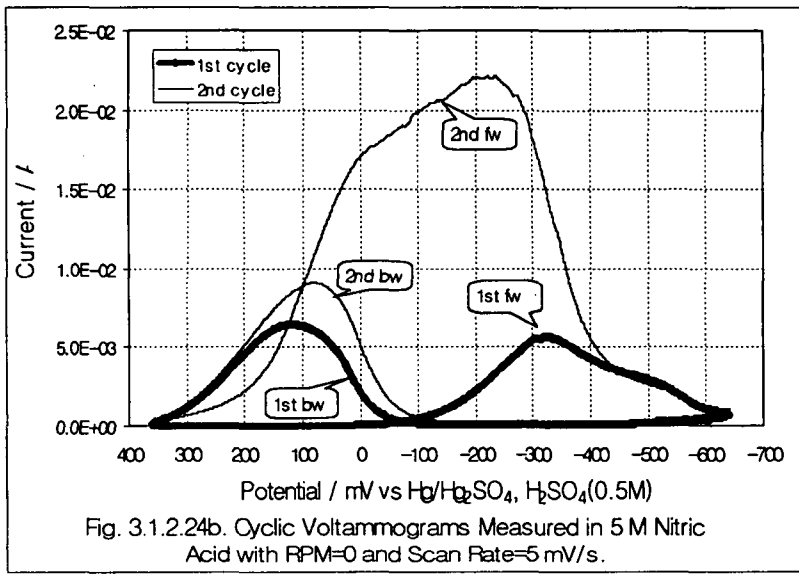
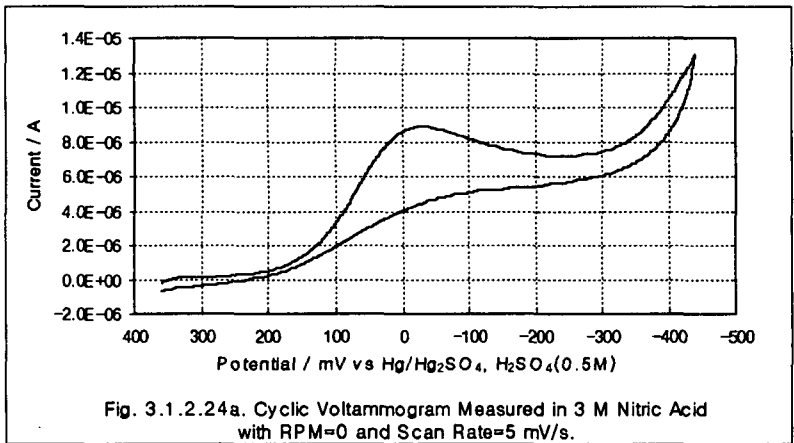
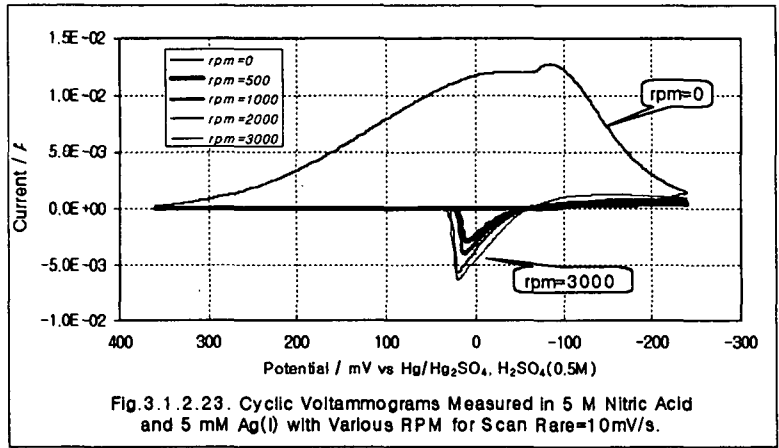
Fig.3.1.2.23.은 Fig.3.1.2.21. 의 scan rate 보다 1/10 로 줄인 10 mV/sec 에서 구한 cyclic voltammogram들이다. 전극을 회전시켰을 경우는 Fig.3.1.2.21.의 결과와 유사한 거동을 보였으나 회전시키지 않았을 때는 전혀 다른 거동을 보였다. 즉 주반응인 Ag(I) 이온의 전착전류가 아닌 다른 부반응 전류가 역방향주사시 발생하였는데 그 크기는 주반응 전류의 10배 이상이였다. 이 현상이 전극을 회전시키지 않았을 때 발생하는 것으로 보아 순방향 주사시 발생한 1차 반응 부산물이 다시 환원되어 2차 부산물이 형성되는 것임을 알 수 있다.

Fig.3.1.2.24. 는 반응 부산물의 영향을 보기 위해 3 M 및 5 M 질산용액에서 rpm=0, scan rate=5 mV/sec 인 조건에서 얻은 cyclic voltammogram들이다. 3 M 질산의 경우는 Fig. 3.1.2.24a. 에 나타난 바와 같이 -29 mV 에서 환원전류가 흘렀으나 크기는 8.9 μ A 로써 1 mA 범위인 5 mM Ag(I) 이온의 i_{LC} 값에 비해 1/100 정도여서 주반응에 영향을 미치지 않았다. 그러나 5 M 질산의 경우는 Fig. 3.1.2.24b.에 나타난 바와 같이 오히려 부반응 전류가 주반응 전류보다 10 ~ 20 배 컸다.

Ag⁺/Ag-HNO₃ 계에서 주반응 이외에 일어날 수 있는 부반응 및 그들의 산화환원 전위는 다음과 같다[3.1.2.32~33].



이들 반응식과 Fig. 3.1.2.24b. 의 cyclic voltammogram 과 비교하면 실험한 전위영역에서 환원반응만 일어나며 (1) 반응식은 과전압이 커서 120 mV 의 1차 순방향 주사시에 피크가 나타나고, 일단 HNO₂ 가 형성되면 역반응 주사시 (2) 반응이 일어나 전극 주위에 2차 반응 부산물인 NO 가스가 형성되어 (2) 반응 및 (3) 반응이 연쇄적으로 일어나 2차 순방향 주사시 -223 mV 에서 22 mA 의 큰 피크가 형성되는 것으로 판단된다.



이와 같은 실험결과 질산의 농도에 따라 Ag(I) 이온의 전착전류 자체는 3 ~ 5 M 영역에서 차이가 없으나 5 M 이상의 고농도 질산용액에서는 질산의 환원에 의한 (1), (2) 및 (3) 식 등의 부반응이 전착에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

② 정전류법에 의한 Ag(I) 이온의 회수 특성

정전류법에 의한 Ag(I) 이온의 전착 회수는 전류밀도가 2.65 A/cm² (current = 250 mA)에서 10.61 A/cm² (current = 1000 mA), 질산 농도 0.5~5 M, 온도 25~60 °C, 원통 전극의 회전속도 125~1000 rpm의 실험 범위내에서 수행되었으며, 실험조건에 따른 전착회수율 및 전류효율 을 고찰하였다.

㉠ Ag 전착물의 형태 및 구조

전해반응이 완전히 종료된 후 여러 가지 전착 실험조건 하에서 원통 전극의 표면에 전착된 Ag의 사진을 Fig. 3.1.2.25에 수록하였다. 모든 실험에서 전착된 Ag의 일부는 전해반응이 진행되는 동안 전극에서 자발적으로 떨어져 나왔다. 전극의 회전속도가 500 rpm이고 질산의 농도가 3 M인 조건에서 분말입자의 응집체가 얻어지는 것으로 보이며, 이러한 응집체는 전극표면으로부터 쉽게 떨어지게 된다. 응집체를 흐르는 물을 사용하여 파괴한 후 관찰한 결과 미세한 입자가 얻어짐을 알 수 있었으며, 원통 전극의 회전속도를 증가시킬수록 고착성의 입자가 얻어졌다.

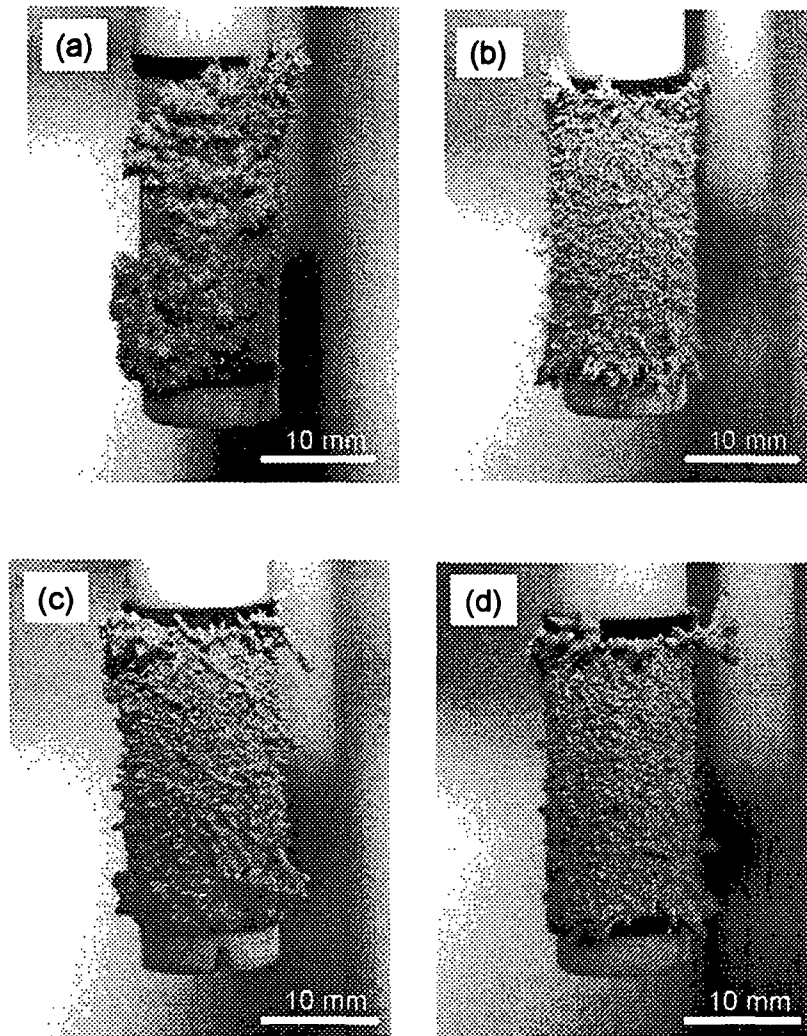


Fig. 3.1.2.25. Photographs of electrodeposited silver on RCE at applied current density of 5.3 A/cm^2 . Concentration of nitric acid: (a) and (b) 3 M, (c) and (d) 1 M. Temperature : (a), (b) and (c) $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (d) $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Rotational frequency : (a) 500 r.p.m., (b), (c) and (d) 1000 r.p.m..

한편, 1 M 질산용액에서는 조각남이 없이 벗겨질 정도로 더욱 고착성의 전착물이 얻어졌으며, 전극의 가장자리에서는 전류밀도의 비균일성으로 인해 매우 큰 입자의 수지상 성장이 관찰되었다[3.1.2.26]. 커다랗게 성장한

입자는 나무와 같이 성장한 수지상 입자들의 무게가 수지상 입자의 줄기가 갖을수 있는 강도보다 커졌을 때 떨어지게 된다[3.1.2.25]. 또한 온도가 증가함에 따라 전극의 표면에 형성된 전착물의 외부형상은 더욱 평평해지는 것으로 나타나고 있다.

Fig. 3.1.2.26 및 3.1.2.27은 질산의 농도가 각각 1 M 과 3 M인 조건하에서 원통 전극의 회전속도가 입자의 크기에 미치는 영향을 나타내고 있다. 입자의 크기는 회전속도의 증가와 질산농도의 감소에 따라 증가하는 경향을 보인다. 특히 질산농도가 3 M이고 회전속도가 125 rpm에서 매우 미세한 입자가 얻어졌다. 또한 질산 농도에 따라서 생성되는 입자의 형태도 달라짐을 보여주고 있다. 즉, 1 M 질산에서 얻은 입자는 침상형의 거친 입자형태를 보여주는 반면에 3 M 질산에서 얻은 Ag 입자는 표면이 평탄한 일정한 형태를 보인다.

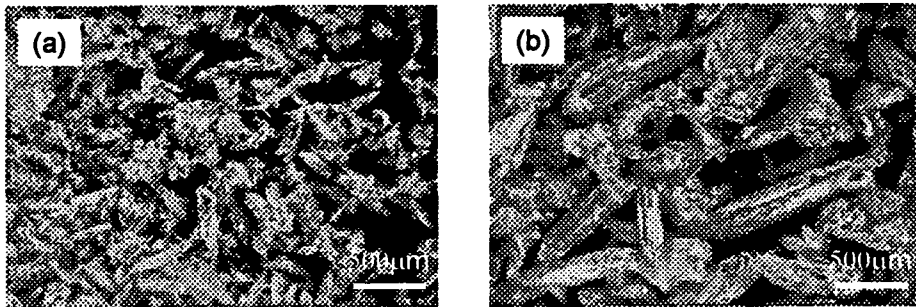


Fig. 3.1.2.26. Silver powder particles obtained at applied current density of 5.3 A/cm^2 in 1 M of nitric acid at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Rotational frequency : (a) 250 r.p.m. and (b) 1000 r.p.m..

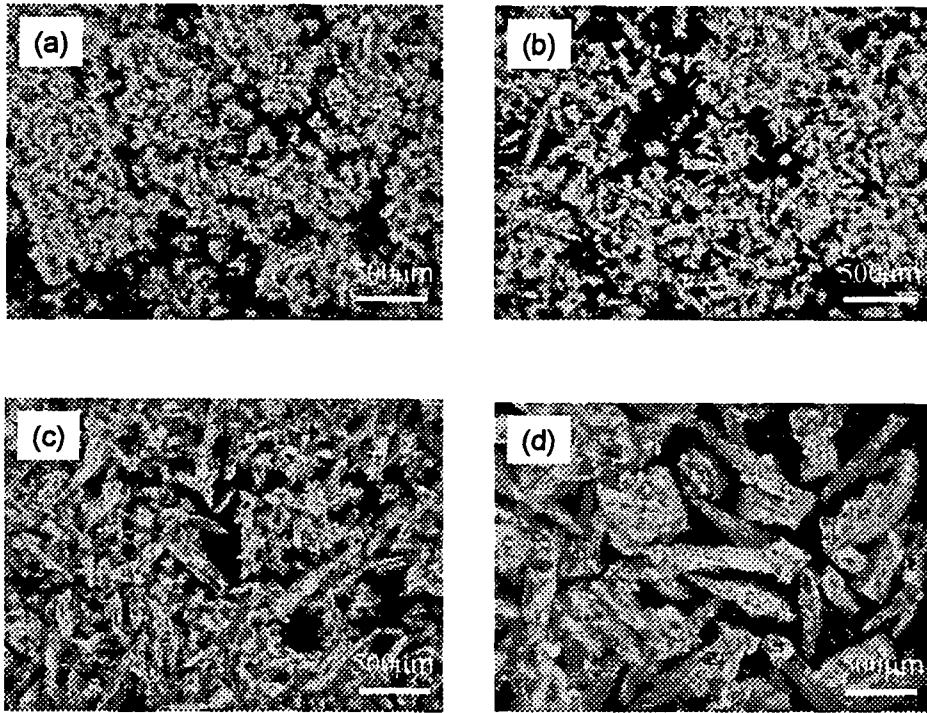


Fig. 3.1.2.27. Silver powder particles obtained at applied current density of 5.3 A/cm^2 in 3 M of nitric acid at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Rotational frequency: (a) 125 r.p.m., (b) 250 r.p.m., (c) 500 r.p.m. and (d) 1000 r.p.m..

질산 1 M에서 Ag의 전착 형태에 대한 온도의 영향은 Fig. 3.1.2.28에 수록하였다. 전극 표면에 형성된 전착물은 깨어짐이 없이 벗겨낼 수 있었으며, 이 전착물 상부 표면의 형태로부터 온도가 증가함에 따라 큰 입자로 성장한다는 것을 볼 수 있다. Fig. 3.1.2.28(c)에 수록한 바와 같이 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 조건에서 전극의 가장자리로부터 떨어져 나온 입자들은 침상 (needle-like shape)을 보였으나 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 Fig. 3.1.2.28(d)에 수록한 바와 같이 그러한 형태를 보이지 않았다. 이와 같이 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 침상의 형태를 보이지 않는 이유는 작은 반경을 갖는 침단부의 질산용액 내에서의 용해속도가 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 용해속도보다 훨씬 크기 때문으로 판단된다. 결론적으로, 질산의

농도가 낮을수록, 전극의 회전속도가 클수록, 온도가 높을수록 더욱 고착성의 크고 금속피와 같은 석출물이 얻어진다[3.1.2.34].

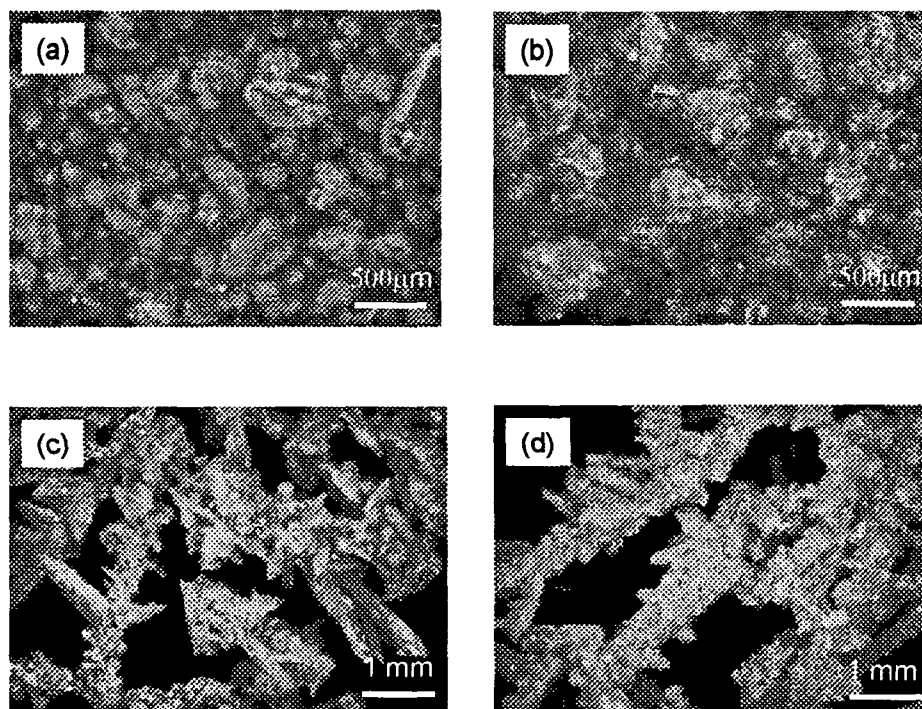


Fig. 3.1.2.28. Morphology of silver deposit obtained at applied current density of 5.3 A/cm^2 in 1 M of nitric acid with rotational frequency of 1000 r.p.m.. (a) Upper surface obtained at $25 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) Upper surface obtained at $60 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) Detached particles from the edge part obtained at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ and (d) Detached particles from the edge part obtained at $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

㉔ Ag의 전착 회수 거동

$25 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지되는 1 M 질산용액에서 원통 전극의 회전속도를 500 r.p.m.으로 고정하여 세가지 다른 전류밀도에서 전해시간에 따른 Ag의 농도 변화를 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 3.1.2.29에 수록하였다. Ag의 농도는 회수율이 98 %에 이를때까지 전해시간이 경과함에 따라 선형적으로 감소하였다. Ag의 회수 속도는 전류밀도가 증가함에 따라 증가

하였으며, 이는 폐용액에서 주어진 일정한 농도의 Ag를 회수하는데 있어서 전류밀도가 증가할수록 전해시간이 감소됨을 의미한다. Fig. 3.1.2.29에 나타낸 점선은 Faraday의 법칙을 사용하여 이론적으로 계산한 Ag의 회수 거동을 보여주며, Ag의 농도가 200 ppm 이상으로 존재하는 한 실험치와 잘 일치함을 알 수 있다. 즉 200 ppm 이상으로 Ag가 존재할 때 Ag는 전착법에 의해 거의 100 %의 전류효율로 제거할 수 있음을 의미한다. 전해가 진행되는 동안 전극의 전위의 변화를 관측하였으며, 용액중에 Ag의 농도가 200 ppm 이하가 될 때 전극 전위가 급격하게 감소함을 보였다. Ag의 회수율이 최대에 도달한 후 용액중의 Ag 농도가 천천히 증가됨을 보였으며, 이는 전착된 Ag가 다시 용해됨에 의한 것으로 생각된다.

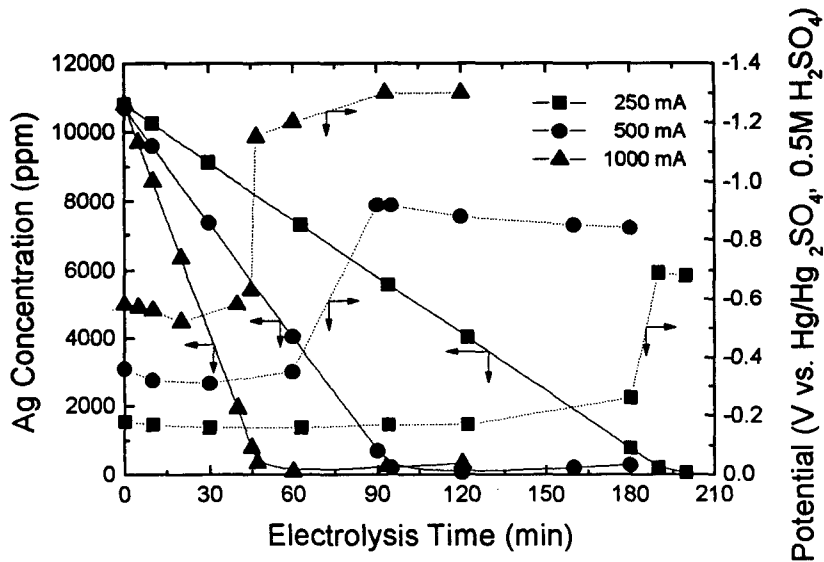


Fig. 3.1.2.29. Plot of the variation of silver concentration with electrolysis time for three different current densities.

전착이 진행되면서 용액중에 존재하는 남아있는 Ag의 농도에 따라 전류효율의 변화를 계산하여 Fig. 3.1.2.30에 수록하였다. 이때 전착실험 조건은 in Fig. 3.1.2.29를 얻었을 때의 조건과 동일하다. Ag의 농도가 200

ppm 이상에서는 전류밀도의 대소에 상관없이 98 % 이상의 전류효율을 얻을 수 있었다. 그러나 Ag의 농도가 낮아지면 전류효율은 급격히 감소되었다. Ag의 농도가 높은 영역에서는 전해반응의 전류효율은 전착속도에 지배되지만 농도가 희박해짐에 따라 물질전달 지배로 전환되기 때문에 전류효율이 감소된다. Fig. 3.1.2.29에 수록한 바와 같이 급격한 전위의 감소와 Fig. 3.1.2.30에 수록한 바와 같이 전류효율의 감소는 수소 발생 반응이 그 영역에서 발생하기 때문으로 생각된다.

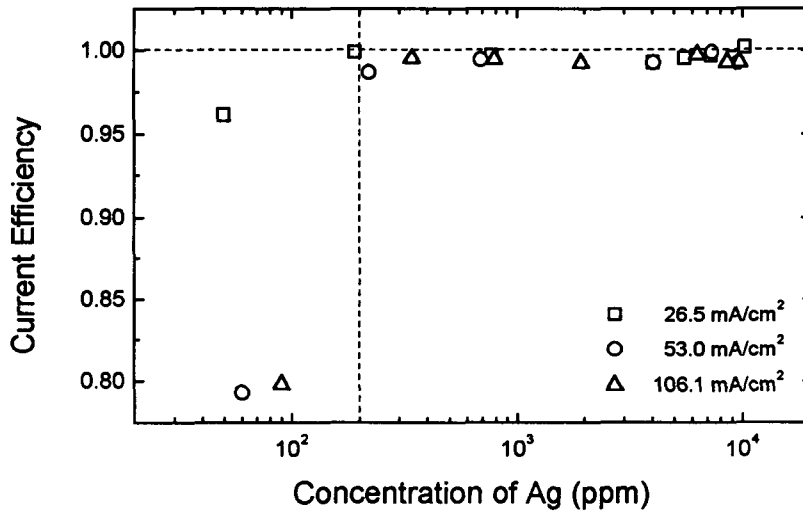


Fig. 3.1.2.30. Plot of the current efficiency as a function of the residual concentration of silver.

전류밀도가 2.65 A/cm^2 이고, 온도가 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지되는 질산용액에서 원통 전극의 회전속도를 500 r.p.m.으로 고정하여 질산 농도 변화에 따른 Ag의 전착 회수 거동을 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 3.1.2.31에 수록하였다.

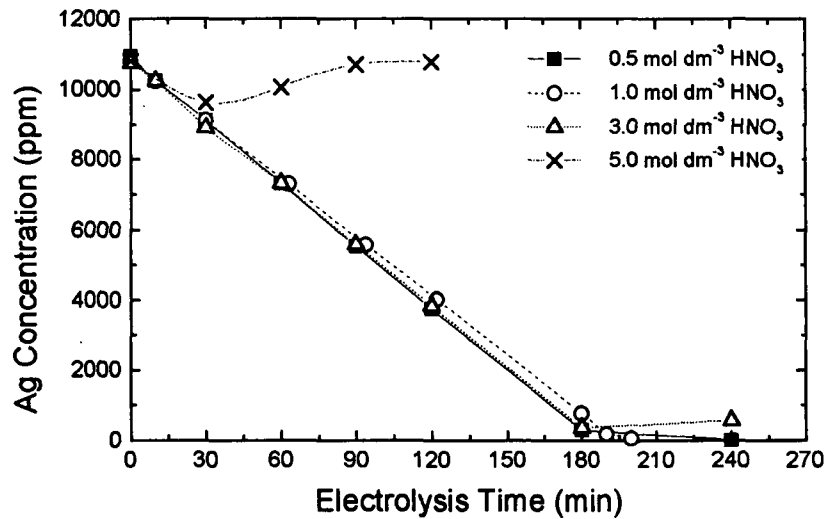
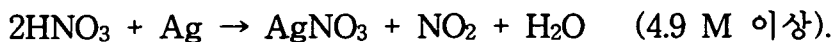


Fig. 3.1.2.31. Plot of the variation of silver concentration with electrolysis time for four different concentrations of nitric acid.

질산의 농도가 0.5 M에서 3 M까지 변하더라도 Ag의 전착 회수 거동에는 별로 차이가 없었다. 그러나 질산의 농도가 5 M에서는 Ag의 전착 회수가 매우 어려움을 알 수 있었다. 전해반응의 초반부에서 Ag 농도는 전착 회수에 의하여 어느 정도까지는 감소하였으나 전착된 Ag가 순간적으로 재용해되어 다시 증가되어 더 이상 전착 반응이 일어나지 않았으며, 전착이 일어났던 초기에도 이론적 전착 효율에 크게 미치지 못함을 보였다. 이와 같이 고농도의 질산용액 내에서 전착 효율의 감소 및 전착 반응이 억제되는 것은 전착 외에 다른 부반응이 발생하기 때문으로 볼 수 있으며, 이때의 부반응은 다음과 같은 질산 및 아질산의 환원에 의한 것으로 생각된다. 3~5 M의 질산용액에서 cyclic voltammetry 방법으로 상기 (1)~(3)의 반응에 의한 환원 전류를 측정된 결과 3 M 질산용액에서는 환원 전류의 크기가 무시할 정도로 작았으나, 5 M 질산용액에서는 3 M 질산용액에서에 비해 1000~2000 배 증가됨을 확인할 수 있었다. 따라서 일정한 부피를 갖는 회분식 반응조 내에서 전착을 시키는 동안 질산 농도가 높을수

록 (1)~(3)의 경쟁반응에 의해 Ag의 회수율이 감소되고, 계속적으로 HNO₂가 축적됨에 따라 어느 정도 시간이 경과하면 Ag의 전착은 일어나지 않게 되며, 전착된 Ag 자체도 질산용액 내에서 다시 용해되어 회수가 거의 되지 않는 것처럼 보인다.

또한 질산의 농도가 증가할수록 더욱 비고착성의 Ag 결정이 생성되고 이로 인해 일부의 결정은 자발적으로 전극에서 쉽게 탈리된다. 탈리된 작은 입자는 커다란 반응표면적을 제공하게 되므로 고농도의 질산 용액에서 매우 쉽게 용해된다. 질산용액 내에서 Ag가 얼마나 쉽게 용해될 수 있는지를 시험하였으며, 그 결과는 Fig. 3.1.2.32에 수록하였다. Ag의 용해속도는 질산농도의 증가에 따라 지수함수적으로 증가하며, 30 °C, 5 M 질산용액에서 Ag의 용해속도는 3 M 에서에 비해 10배 이상 빠른 것으로 나타나고 있다. 이와 관련하여 Martinez 등[3.1.2.35]은 Ag의 용해 반응속도가 질산 3.8 M 이하에서는 상당히 느리며, 질산 농도에 따라 다음과 같이 용해가 진행된다고 보고하였다.



따라서 전극표면에 전착된 Ag가 용해될 때 NO 혹은 NO₂가 발생하게 되며 상기 (2) 및 (3)의 환원반응에 의해 Ag의 전착 반응을 억제하게 된다. 결과적으로, 상기 (1)~(3)에 의한 부반응과 전착된 Ag의 용해 특성으로 인하여 5 M 질산 용액에서는 3 M 질산 용액에서에 비해 Ag의 전착 회수가 매우 어렵다는 것을 알 수 있다.

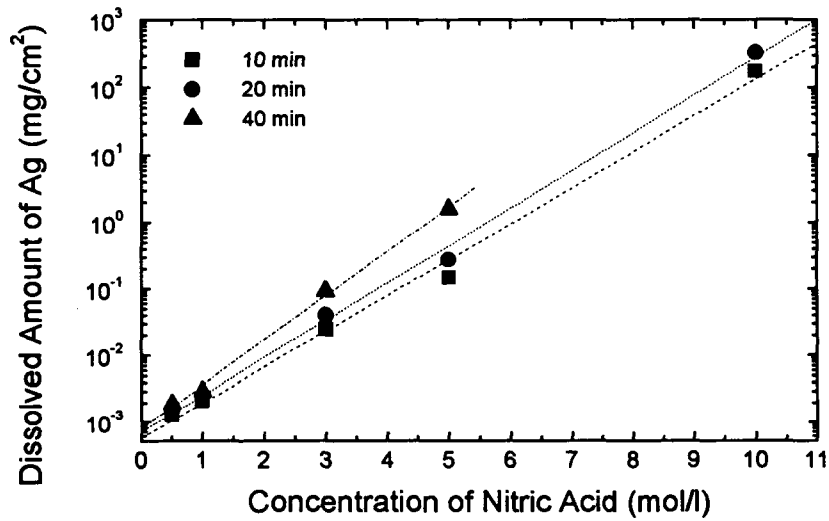


Fig. 3.1.2.32. The effect of nitric acid concentrations on the dissolution of silver.

1 M 및 3 M 질산용액에서 전류밀도가 5.3 A/cm^2 이고, 원통 전극의 회전속도를 1000 r.p.m.으로 고정하여 온도 변화에 따른 Ag의 전착 회수 거동을 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 3.1.2.33 및 3.1.2.34에 각각 수록하였다. Fig. 3.1.2.33에서 보는 바와 같이 질산 1 M에서 Ag의 전착회수 거동은 음극용액의 온도의 변화에 거의 영향을 받지 않는다. 대부분의 Ag가 회수되었을 때 급격한 전극전위의 이동과 함께 수소가 발생되면서 전착된 Ag가 용해되기 시작한다. 즉, Ag의 최대 회수 이후에 전착된 Ag가 재용해되고 이 용해속도는 온도가 증가함에 따라 증가된다. 1 M 질산용액에서와 비교할 때 3 M 질산용액에서 온도의 영향은 매우 현저하게 나타나고 있다.

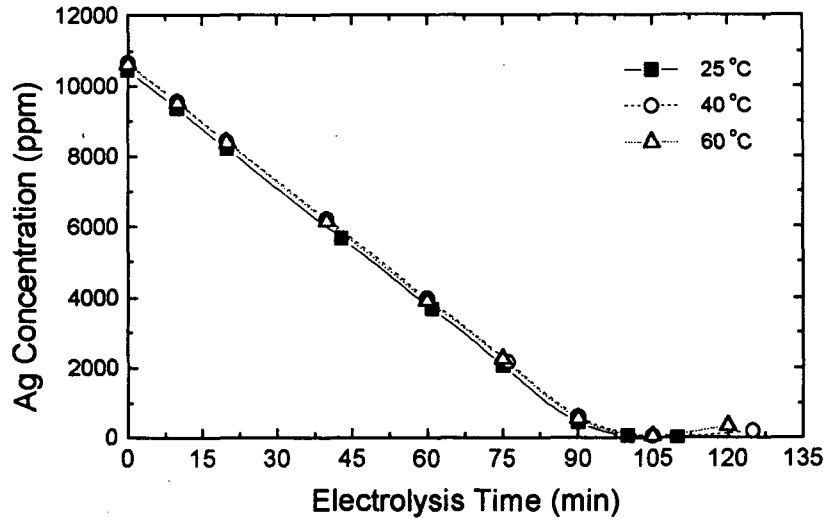


Fig. 3.1.2.33. Plot of the variation of silver concentration with electrolysis time for three different temperatures in 1 M of nitric acid.

Fig. 3.1.2.34에서 보는 바와 같이 3 M 질산용액의 경우 25 °C에서 Ag의 99.5 % 이상을 회수할 수 있는 반면에 60 °C에서는 동일한 시간에 약 10 % 정도만을 회수할 수 있었다. 이는 앞에서 이미 언급한바 있는 (1)~(3)에 의한 부반응과 전착된 Ag의 순간적인 재용해에 기인한 것으로 생각된다. 40 °C에서 실험한 결과에서, Ag의 전착회수 거동은 회수율이 약 78 %에 이를 때까지는 25 °C에서의 거동과 같다. 회수율 78 %에 이르렀을 때 전착된 Ag가 전극으로부터 탈리되었으며 그와 동시에 전극전위가 이동하면서 전극표면에서 매우 격렬한 기체의 발생이 관찰되었다. 계속해서 전류가 가해졌음에도 불구하고 탈리된 Ag의 빠른 용해로 인해 용액 내 Ag의 농도가 급속히 증가하였다. Ag의 용해는 Ag 표면에서 화학반응에 의해 지배되며, 이때 반응의 온도의존성을 나타내는 활성화에너지는 12.1 kcal/mol로 보고되고 있다[3.1.2.35]. 이 활성화에너지를 이용하여 계산한 40 °C 및 60 °C에서의 용해속도는 25 °C를 기준으로 했을때보다 각

각 2.7 배 및 8.5 배 빠른 것으로 나타나고 있다. 따라서 온도의 증가에 의해 얻어지는 결과와 질산 농도의 증가에 의해 얻어지는 결과 사이의 유사 효과로 인해 60 °C, 3 M 질산 용액에서 Ag의 회수가 어려운 것은 25 °C, 5 M의 질산용액에서의 어려움과 유사하다고 말할 수 있다. 결국 고농도 질산용액에서 Ag의 전착 회수 효율은 용액의 온도뿐만 아니라 질산 농도 그 자체에 의해서도 영향을 받게된다.

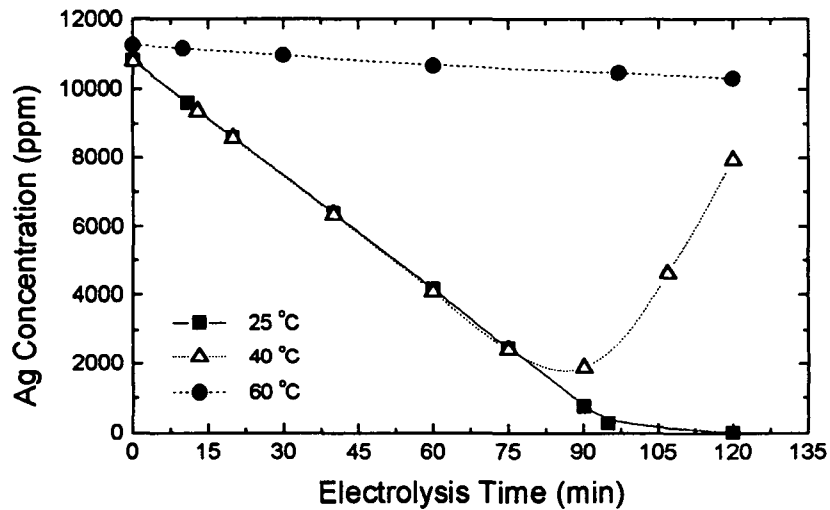


Fig. 3.1.2.34. Plot of the variation of silver concentration with electrolysis time for three different temperatures in 3 M of nitric acid.

온도가 25 °C인 1 M 및 3 M 질산용액에서 전류밀도를 5.3 A/cm²로 조절하여 원통 전극의 회전속도를 125에서 1000 r.p.m.으로 변화시켜가며 Ag의 전착 회수 거동을 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 3.1.2.35 및 3.1.2.36에 각각 수록하였다.

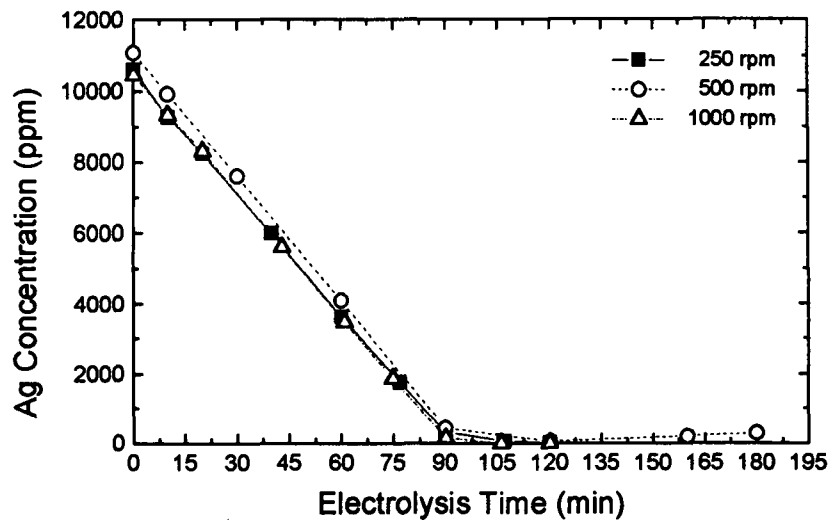


Fig. 3.1.2.35. Plot of the variation of silver concentration with electrolysis time for four different rotational frequencies in 1 M of nitric acid.

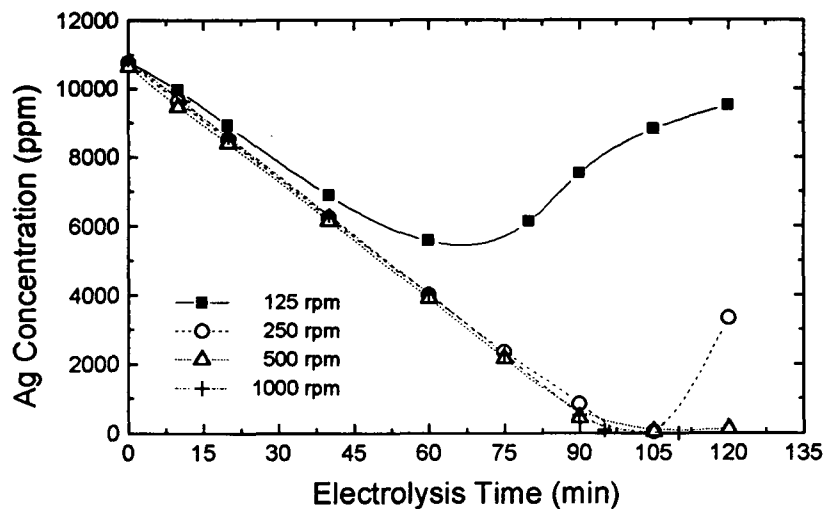


Fig. 3.1.2.36. Plot of the variation of silver concentration with electrolysis time for four different rotational frequencies in 3 M of nitric acid.

질산의 농도가 1 M 이나 3 M 에서의 전착 회수 거동은 원통 전극의 회전속도가 250 에서 1000 r.p.m. 사이에서는 거의 차이를 보이지 않았다. 이때 회전속도 250에서 1000 r.p.m.은 2044에서 8175의 Reynolds 수에 해당되며[3.1.2.35], 난류 영역에 있음을 뜻한다[3.1.2.36]. 반면에 회전속도 125 r.p.m.은 1022의 Reynolds 수에 해당되며 이때에는 층류 영역에 속한다. 3 M 질산용액에서의 전착거동을 놓고 볼 때, 250에서 1000 r.p.m. 사이에서와 비교해서 125 r.p.m.에서는 전해반응 초기부터 전착 회수 효율이 감소됨을 보여준다. 전해반응을 개시한지 약 1시간 이후 전극전위는 초기의 -0.25 V에서 -0.31 V로 감소하였고 기포의 발생을 육안으로 관찰할 수 있었다. 전극전위의 변화추이로 보아 발생된 기포는 이미 언급한 바와 같이 (1)~(3)의 반응식에 따른 질산의 환원 및 전착된 Ag의 용해반응으로 생성되는 산화질소일 것으로 생각된다. 전착을 개시한지 75분이 경과한 후 느슨하게 붙어있던 Ag 전착물이 떨어져 나오면서 전극 전위는 -0.45 V로 더욱 감소하였고, 계속적으로 기포의 발생도 더욱 활발해지면서 더 이상의 전착이 진행되지 않음을 보였다. 그 이후 용액내의 Ag 농도는 탈리된 Ag 분말 입자의 용해로 인해 다시 증가됨과 동시에 전극전위도 -0.33 V로 증가되어 일정하게 유지되는 경향을 보였다. 이와 같이 3 M 질산용액 내에서 층류영역의 낮은 회전속도에서는 질산의 환원에 기인하여 생성되는 아질산이 이중층에서 밖으로 빨리 확산되어 빠져나가지 못함으로 인하여 전착반응 초기부터 효율이 감소되다가 한정된 부피의 용액내에 아질산이 축적됨에 따라 전류가 계속적으로 공급되더라도 더 이상의 Ag가 전착되지 않고 오히려 전착된 Ag가 용해되는 현상을 보이게 된다. 또한 Ag 석출물의 형태학적 고찰에서 이미 언급했듯이 전극의 회전속도가 높을수록 더욱 고착성의 금속피 형태의 석출물이 얻어질 수 있는 반면에 회전 속도가 낮을수록 작고 분말형태의 입자가 생성된다. 전극에서 탈리된 작은 입자는 비교적 커다란 반응표면적을 제공하기 때문에 고농도의 질산용액 하에서 용해반응에 더욱 민감해진다.

③ 정전위법에 의한 Ag(I) 이온의 회수 특성

정전위법에 의한 Ag(I) 이온의 전착회수는 전극전위 -0.4 V , 질산농도 $3 \sim 5\text{ M}$ 의 범위에서 수행하였고, 용액의 온도 및 원통형 전극의 회전속도는 각각 25°C 및 500 rpm 으로 고정시켰다. 반응 중에 생성 가능한 아질산 및 NO 가스 등 반응부산물의 제거효과를 보기 위해 필요한 경우 전해조에 고순도 산소를 주입시켰다.

Fig. 3.1.2.37은 3 M 질산 용액에 0.1 M Ag(I) 이온을 첨가한 25°C 의 용액에서 500 rpm 으로 회전하는 전극에 -0.4 V 의 전위를 정전위법으로 가하고 흐르는 전류를 시간에 따라 측정한 결과이다. 또한 시간에 따라 시료를 채취하여 용액중의 Ag(I) 이온의 농도를 분석한 결과를 함께 표시하였다. 전착이 진행되는 동안 흐르는 전류는 $0.44 \pm 0.05\text{ A}$ 로써 순간적으로 많은 전류의 흔들림(current fluctuation)이 있었으나 Ag(I) 이온의 농도가 $4,000\text{ ppm}$ 이상인 (A) 구간에서는 약 0.44 A 의 전류가 계속 유지되었다. 그러나 용액중의 Ag(I) 이온농도가 $4,000\text{ ppm}$ 이하로 감소함에 따라 전류가 점점 감소하였으며 Ag(I) 이온의 농도가 $4,000 \sim 1,500\text{ ppm}$ 인 (B) 구간에서는 -0.138 A/hr 의 속도로 감소하였고, Ag(I) 이온의 농도가 $1,500 \sim 500\text{ ppm}$ 인 (C) 구간에서는 -0.5 A/hr 의 속도로 감소하여 속도가 점점 빨라졌다. Ag(I) 이온의 농도가 $500 \sim 10\text{ ppm}$ 인 (D) 구간에서는 더욱 빨라져서 -1.8 A/hr 속도로 감소하여 전류가 0.044 A 에서 최소가 되었고 그후 (E) 구간에서는 오히려 전류가 점점 증가하는 경향을 보였다. 그런데 (E) 구간에서 Ag(I) 이온의 농도는 6.25 ppm 에서 4.26 ppm 으로 감소하여 2.26 ppm 의 Ag(I)이온이 전착에 의해 제거되었다. 그런데 이때 전해셀에 흐른 총 전하량은 36.84 쿨롱 으로 이중 1.6% 인 0.61 쿨롱 만이 Ag(I) 이온의 전착에 사용된 것으로 계산되었다. (E) 구간 이전까지 전류효율이 99% 이상이던 것이 (E) 구간에 와서 전류효율이 2% 이하로 감소한 것은 (가)항에서 논의된 것과 같은 부반응이 (E) 구간에서 급증한 때문으로 판단된다. 즉 3 M 질산 용액에서 반응 초기에는 Ag(I) 이온의

전착반응이 주로 일어나지만 용액중에 Ag(I) 이온이 점점 감소함에 따라 (1) ~ (3) 식과 같은 부반응이 점점 증가하게 되면 용액중에 반응 부산물인 아질산 및 NO 가스가 증가하여 부반응이 급격히 증가하고 이 부반응 전류에 의해 (E) 구간에서 전류의 증가가 나타나는 것으로 판단된다.

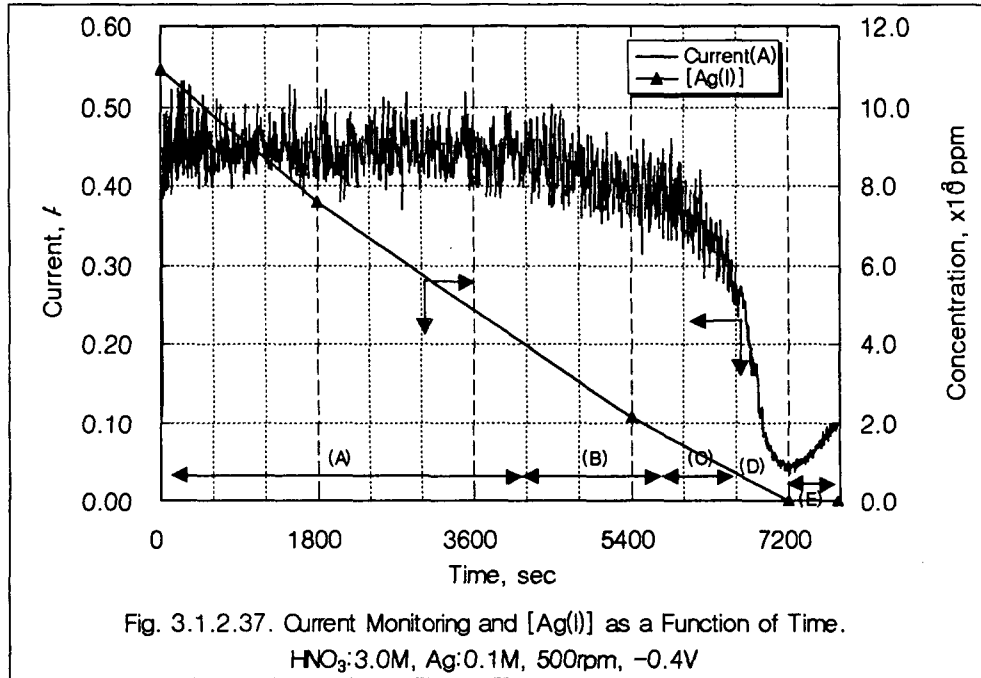


Fig. 3.1.2.38.은 3 M 질산 용액에 0.05 M Ag(I) 이온을 첨가한 25°C의 용액에서 500 rpm으로 회전하는 전극에 - 0.4 V의 전위를 정전위법으로 가하고 흐르는 전류를 시간에 따라 측정한 결과이다. 또한 시간에 따른 용액중의 Ag(I) 이온의 변화를 Table 3.1.2.10에 수록하였다. 반응 초기의 평균전류가 0.39 A로 약간 감소하였을 뿐이고 시간에 따른 전류의 변화나 용액중의 Ag(I) 이온의 감소 경향이 Fig.3.1.2.37과 거의 유사하였다. 그런데 실험 종료시점인 (F)시점에서 용액중의 Ag(I) 이온의 농도는 221.4 ppm으로 (E) 시점의 농도인 2.88 ppm 보다 약 70배 이상 증가하였다. 즉 (E) ~ (F) 구간에서는 전극에 전착된 금속 은이 용액 내로 다시 용해되어 나옴을 알 수 있다. 그러므로 용액중의 Ag(I) 이온을 최대한 회수

하기 위해서는 (D) ~ (E) 구간에서 실험을 종료해야 함을 알 수 있다. 즉 전류가 최소가 되는 지점에서 실험을 종료해야 한다.

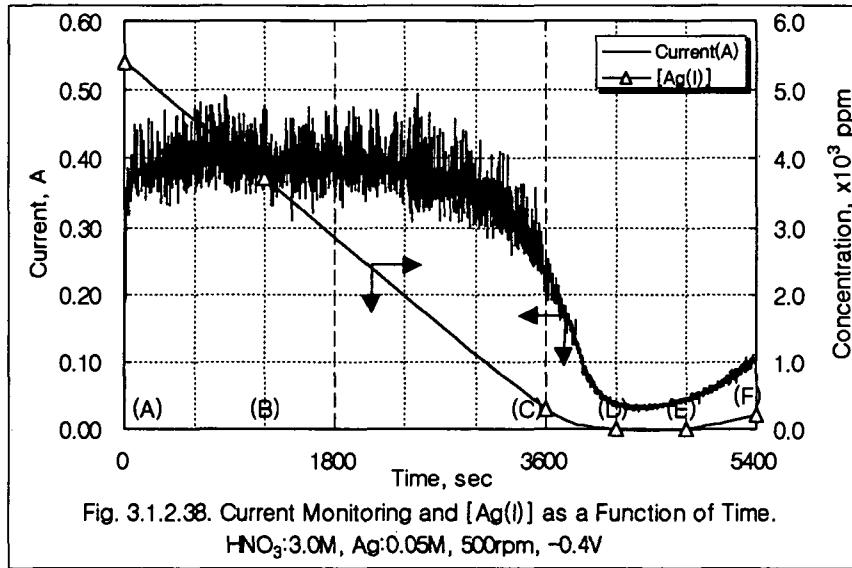


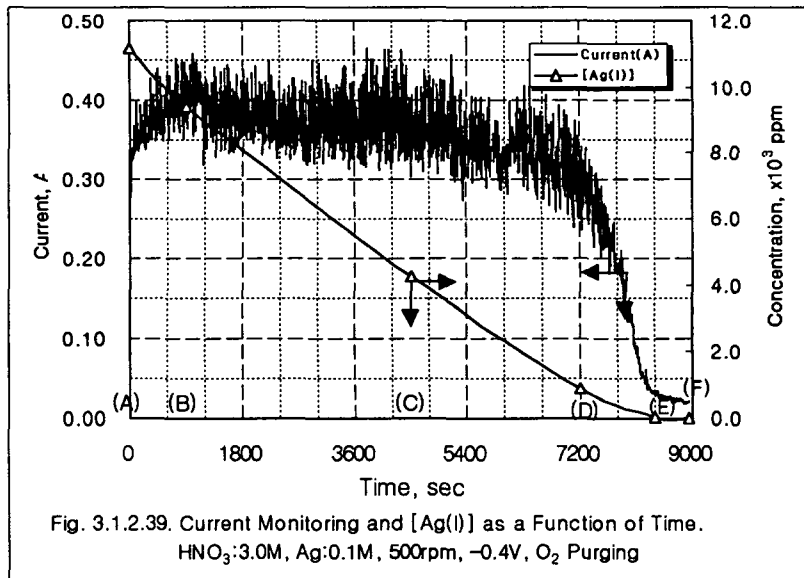
Table 3.1.2.10 Ag(I) ion concentration according to electrolysis time in the 3 M HNO_3 catholyte solution

Electrolysis Time (sec)	0	1,200	3,600	4,200	4,800	5,400
Concentration of Ag(I) (ppm)	5,932	3,704	289	9.52	2.88	221.4

Fig. 3.1.2.39.는 3 M 질산 용액에 0.1 M Ag(I) 이온을 첨가한 25°C의 용액에 고순도 산소를 주입하면서 500 rpm으로 회전하는 전극에 -0.4 V의 전위를 정전위법으로 가하고 흐르는 전류를 시간에 따라 측정한 결과이다. 이 경우도 (A) ~ (E) 구간에서는 전류효율이 99% 이상으로써 상기의 경우와 유사하였다. 그런데 (E) ~ (F) 구간에서는 평균 0.022A의 전류가 흘러서 600초 동안 총 흐른 전하량은 12.966 쿨롱이었다. (E) 및 (F) 시점에서 채취된 용액중의 Ag(I) 이온의 농도는 각각 29.65 및 1.63

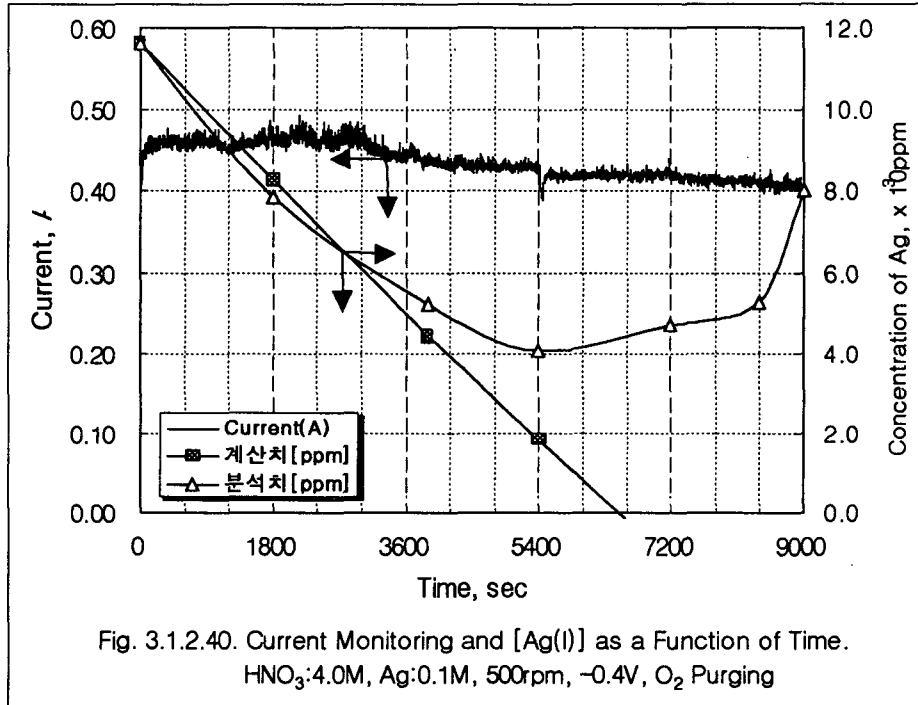
ppm 이었으므로 (E) ~ (F) 구간에서 전착된 Ag(I) 이온의 양은 28.02 ppm (=7.793 mole /0.3L) 이다. 그러므로 이 구간에서 전류효율을 계산하면 57.99%가 된다.

산소를 주입하지 않은 Fig.3.1.2.37의 경우에는 최소전류 약 0.044A에 도달된 다음 전류가 점점 증가하여 600초 후 실험을 종료한 순간에 0.1A로 증가하였으며 이 구간에서 전류효율은 1.6%에 불과하였다. 그러나 산소를 주입한 경우에는 그러나 산소를 주입한 Fig.3.1.2.39의 경우에는 (E) ~ (F) 구간에서 계속 전류가 감소하였고 전류효율도 57.99%나 되었다. 그러므로 3M HNO₃ 용액에서는 산소가 반응 부산물인 아질산이나 NO 가스 등에 대한 양호한 scavenger임을 알 수 있다.



그러나 Fig.3.1.2.40에 나타난 바와 같이 질산의 농도가 4M 인 경우에는 반응시간이 5,400초(이론적 반응완료시간의 80%)인 순간에 약 65%의 전착이 이루어졌고 그 이후에는 전류를 계속 가하여주어도 Ag(I) 이온의 농도가 오히려 현저하게 증가하였으므로 산소가 반응 부산물에 대한 scavenger 역할을 하지 못함을 알 수 있다. 또 질산의 농도를 5M로 증가

시킨 경우에도 Fig.3.1.2.40과 유사한 결과를 얻었으며 Ag(I) 이온의 회수율은 약 60% 였다.



그러므로 전기화학적 매개산화공정에서 발생된 4M 이상 고농도 질산용액에서 Ag(I) 이온을 전착회수하기 위해서는 3M 이하로 희석하여 전착시키고 용액중의 반응부산물을 제거하여 전류효율을 높이기 위하여 산소를 주입하는 것이 필요하다.

(라) 결론

질산용액 중에 포함된 Ag(I) 이온의 전착회수 특성을 순환전압전류법, 정전류법 및 정전위법 등으로 고찰하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 순환전압전류법

- 질산 매질에 존재하는 Ag(I) 이온의 전착특성은 질산 농도에 크게 영향을 받았으며 질산의 농도가 높을수록 질산 자체의 환원이 증가함을 알 수 있었다. 질산 농도가 3M 이하에서는 질산 환원에 의한 전류는 Ag(I) 이온의 환원 전류의 1/10 정도로 Ag(I) 이온의 전착이 주로 진행되었으나, 5M 이상의 질산 농도에서는 질산의 환원 및 HNO₂, NO 등의 2차 생성물의 환원이 연속적으로 일어나 Ag(I) 이온의 전착을 억제하였다.

② 정전류법

- 질산의 농도가 3 M 이하의 25 ℃ 용액에서 전착에 의한 Ag의 회수율은 98 % 이상이었으나 5 M 이상의 질산용액에서는 질산 자체의 환원반응 및 전착된 Ag의 순간적인 용해반응으로 인하여 Ag의 회수가 불가능하였다.
- 용액중 은의 농도가 약 200 ppm 이상에서 Ag의 전착회수는 전류밀도에 상관없이 거의 100 %의 전류효율로 진행되었으나, 200 ppm 이하에서는 수소발생 반응이 진행됨에 따라 전류밀도가 증가할수록 전류효율이 감소하였다.
- 질산의 농도에 따라 온도의 영향이 다르게 나타났으며, 3 M 질산용액에서는 온도가 증가함에 따라 질산 자체의 환원반응 및 전착된 Ag의 재용해로 인하여 전착 회수 효율이 급격히 감소한 반면에 1 M 질산용액에서는 온도에 별로 영향을 받지 않았다.
- 난류가 형성되는 영역에서 Ag의 전착 회수거동은 전극의 회전속도와

무관하였으나, 3 M 질산용액 내에서 층류영역의 낮은 회전속도에서는 질산의 환원에 기인하여 전착반응 초기부터 효율이 감소되다가 아질산이 용액 내에 축적됨으로 인하여 더 이상의 전착이 진행되지 않았다.

- 질산의 농도가 낮을수록 전극의 회전속도가 빠를수록 더 크고 더욱 고착성의 금속과 형태의 석출물이 형성되었다.
- 거의 모든 Ag가 회수되어 농도가 희박해짐에 따라 수소발생과 함께 전극의 전위가 순간적으로 감소하였으며, 이는 전해반응의 종료를 결정하는 수단으로 이용될 수 있다.

③ 정전위법

- 3 M 질산과 0.1 M Ag(I) 이온이 포함된 25℃의 용액에서 500 rpm으로 회전하는 원통형 백금전극에 -0.4 V의 정전위를 가하여 전착한 경우 용액중의 Ag(I) 이온을 5 ppm 이하까지 제거할 수 있었으며 이것은 초기 농도의 99.96%가 제거된 것으로서 정전류법 보다 효과적이었다.
- 고순도 산소를 주입하면서 위와 동일한 조건에서 전착한 경우는 2 ppm 이하까지 제거할 수 있었고, 산소를 주입하지 않은 경우보다 Ag(I) 이온의 농도가 낮은 영역에서의 전류효율이 현저히 증가하였다. 그러나 질산의 농도가 4 M 및 5 M 인 용액에서는 Ag(I) 이온의 제거율이 각각 65% 및 60% 로써 산소의 주입효과가 매우 적었다.
- 그러므로 질산농도가 5M 이상인 전기화학적 매개산화공정 폐액으로부터 Ag(I) 이온을 전착/회수하고자하는 경우 용액을 3 M 로 희석한 용액에 산소를 주입하면서 정전위법으로 회수하는 것이 효과적이라고 판단된다.

(2) 화학적 재생기술

(가) 서문

MEO(Mediated Electrochemical Oxidation) 공정은 난 분해성의 유기혼합 폐기물을 분해하여 이산화탄소와 물로 전환시키는 전기화학적 폐기물처리 공정이[3.1.2.38~43]. 이 공정은 원래 방사성폐기물 중의 초우라늄 원소를 산화 분리하기 위해 개발된 후로[3.1.2.39], 중저준위 방사성 유기폐기물의 분해처리나, 유해성 유기폐기물의 분해처리기술로 개발되어 왔다.[3.1.2.40]. 이 공정은 섬유류, 고무류, 플라스틱류 등의 난 분해성 유기물을 포함한 각종 유기성폐기물 분해처리하는데 적용이 가능하며, 고온에서 운용되는 소각기술과 선택적으로 활용될 수 있는 것으로 알려지고 있다[3.1.2.40~41].

이 공정에서는 전해질과 매개 산화제가 사용되는데, 전해질로는 5M 이상의 질산이 사용되고 매개산화제로는 Ag(II), Co(III), Ce(IV) 등과 같이 강력한 산화력이 있는 원소의 사용이 가능하다. 이 중에서도 특히 Ag(II) 이온을 이용한 분해방법이 가장 효과적인 것으로 보고되고 있다[3.1.2.42~43].

유기성폐기물을 계속적으로 분해할 경우에는 회분이 축적되거나, 방사성 유기폐기물을 분해할 경우에는 방사능의 증가로 용액을 교체해야 한다. 이때 발생한 폐액중에는 고가인 Ag 이온이 0.5M 정도 존재하기 때문에 환경친화적 측면 뿐만 아니라 경제적 측면에서도 회수할 필요가 있다. 일반 산업폐수로부터 Ag를 회수하는 것은 의약, 사진, 전기화학산업, 보석 등 Ag의 활용분야가 넓은 뿐만 아니라 가격도 비싸기 때문에 매우 중요한 과제가 되고 있다[3.1.2.44]. Ag를 회수하는 대표적인 공정으로는 막분리 공정[3.1.2.44], 추출 공정[3.1.2.45], 이온교환 공정[3.1.2.46], 전기화학적 공

정[3.1.2.47~48] 및 화학적 공정[3.1.2.49~50] 등 매우 다양하다. 그러나, 고농도의 질산매질에 함유된 Ag를 회수하는 것은 간단하지 않다.

따라서 본 연구에서는 고농도 질산용액을 포함하는 MEO 공정폐액을 대상으로 Ag 성분을 재생하는 방법을 연구하였으며, 침전 및 환원에 의한 화학적 재생기술의 특성을 고찰하였다.

(나) 실험

폐액내 Ag 이온을 화학적으로 회수하는 공정은 AgCl 침전 형성과 형성된 AgCl로부터 Ag 금속으로 환원시키는 2단계의 화학반응이 포함되며, 그 절차를 Fig. 3.1.2.41에 나타내었다.

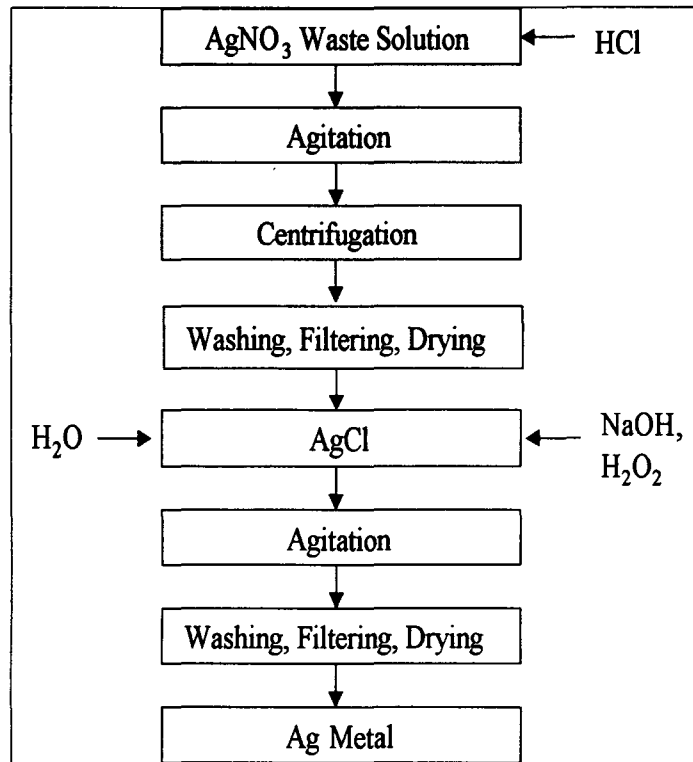


Fig. 3.1.2.41 Procedure for Ag Metal Recovery from MEO Waste Solution

① AgCl 침전

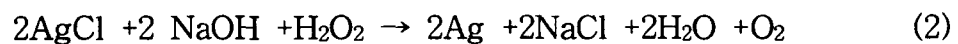
강한 질산매질에서 AgCl 침전 형성 반응은 다음과 같다.



5M의 질산용액에 녹아있는 0.5M AgNO₃ 용액 10mL에 0.5M HCl의 첨가량을 변화시키면서 AgCl의 침전이 최대가 되는 화학반응 조건을 도출하였다. 반응이 잘 이루어지도록 교반하였으며 상온에서 실험하였다. AgCl 침전 후에는 상등액을 여과하여 잔류 Ag의 농도를 AA(Perkin-Elmer, Model 1100)로 분석하였다. 분리된 AgCl 침전물은 증류수를 이용하여 불순물을 제거하였으며 세척수의 pH가 6 이상이 될 때까지 수행하였다. 불순물이 제거된 AgCl은 여과하여 70 °C에서 1주일간 건조한 후 데시케이터에 보관하였다.

② AgCl의 환원

AgCl은 강한 침전물이며 알칼리 용액에서 과산화수소와 반응하여 다음과 같이 Ag 금속으로 환원된다.[3.1.2.38]



이 식에서 보는 바와 같이 AgCl은 NaOH 그리고 과산화수소와 몰비로 반응한다. 그러나 실제의 최적 반응비를 결정하기 위해 NaOH 첨가량 및 과산화수소의 최적 사용량 등을 결정하였다.

㉠ NaOH 사용량의 결정

AgCl 1g에 초순수 50mL를 넣고 NaOH 과포화 용액을 첨가하여 pH를 11 ~ 13.5 범위로 여러개의 시료를 제조하였다. 여기에 과산화수소를 과량으로 반응시켜 생성되는 반응물을 X-ray 회절 분석으로

Ag 금속의 생성여부를 확인하였다.

㉠ H₂O₂ 사용량의 결정

식 (2)에서 보는바와 같이 AgCl과 H₂O₂는 동일 몰비로 반응한다. AgCl 1g에 대하여 35 % H₂O₂ 사용량을 5 ~ 30mL 범위로 변화시키면서 Ag 금속의 생성조건을 X-ray 회절분석 통하여 확인하였다.

㉡ Ag 금속의 분석

최종적으로 Ag 금속의 생성여부는 Cu Target을 사용한 X-ray 회절분석으로 확인하였고 SEM 사진으로 형태를 확인하였다.

(다) 실험결과 및 고찰

① AgCl 침전 반응실험

0.5M AgNO₃ 10mL에 0.5M HCl을 첨가하여 반응 당량에 따른 침전율을 확인한 결과를 Table 3.1.2.11에 나타내었다.

Table에서 보는 바와 같이 약 1%의 HCl을 초과 사용했을 때 Ag이온이 모두 제거되는 것을 알 수 있었다.

Table 3.1.2.11. Silver Removal Efficiencies with the HCl Stoichiometry

반응 당량비 (HCl/ AgNO ₃)	잔여 AgNO ₃ (ppm)	침 전 율 (%)
0.80	27.767	94.85
0.90	26.309	95.12
1.00	25.583	95.26
1.01	not detectable	100
1.02	not detectable	100
1.05	not detectable	100

② AgCl로부터 Ag 금속 재생

㉠ 환원 반응 기구

AgCl을 알카리 분위기에서 H₂O₂ 로 환원하여 Ag 결정이 형성되는 경로를 확인하기 위해 Ag 금속에 대한 pH-Potential Equilibrium (Pourbaix) Diagram을 조사한 후 몇가지 경로를 가정하였다. Figure 2에 나타낸 바와 같이 Ag 금속은 산화제가 없는 경우 전 pH 범위에서 안정한 원소이다. 그러나 산성 용액에서는 산화제를 첨가하면 무색의 Ag⁺ 이온으로 용해되고 알카리 조건에서는 NaOH의 존재하에 포텐셜을 가하면 Ag₂O 산화물로 전환된다. 중성 영역에서는 강한 산화제에 의해 불안정한 화합물인 AgO나 Ag₂O₃을 형성한다. 이상에서 AgCl을 알카리용액에서 과산화수소로 환원하는 경우 반응 경로 및 중간 생성물을 예측하기 곤란하여 Ag금속을 얻을 수 있다고 판단되는 5가지 실험 방법을 선정하였다.

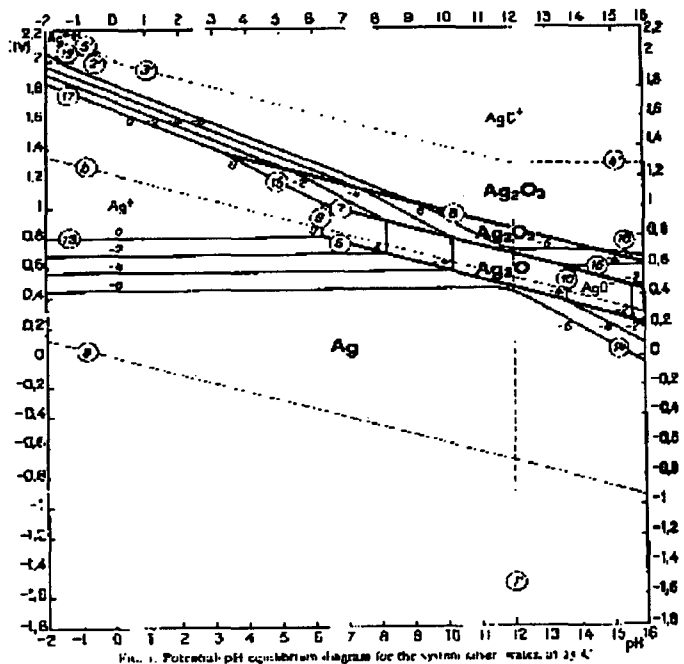


Fig. 3.1.2.42. Potential-pH Equilibrium Diagram for the System Silver-Water, at 25 °C.

- Case 1 : AgCl이 NaOH 와 반응하여 Ag₂O 등의 산화물이 형성된 후 과산화수소에 의해 Ag금속으로 환원 되는 경우, AgCl을 NaOH 과포화 용액에 넣고 24시간 방치후 용액을 걸러내고 중성 영역까지 세척한 다음 고체 입자에 과산화수소를 반응시킴.
- Case 2 : Case1과 같은 경로로 환원되나 과산화수소를 과잉으로 첨가 하는 경우의 변화 고찰.
- Case 3~5 : AgCl이 NaOH에 의해 용해되나 속도가 느리기 때문에 과산화수소를 동시에 첨가하여 환원반응이 동시에 진행됨으로써 용해 및 환원속도가 가속되는 경우, AgCl 입자에 NaOH 용액을 넣고 과산화수소를 충분히 가함. 용액의 pH를 9.5, 10.5, 13.0의 3가지 경우로 조절하여 NaOH 의 영향을 고찰.

AgCl에 NaOH를 반응시키면 흰색의 분말이 갈색으로 변하며 여기에 과산화수소를 넣으면 격렬한 발열반응이 진행됨을 알 수 있었다. 과산화수소는 충분한 양을 가하여 반응이 약해질 때까지 진행하였으며 5가지 경우에 대하여 실험한 결과를 XRD로 분석하여 Fig. 3.1.2.43에 나타내었다. Figure 의 하단이 Case 1에 대한 결과이고 맨 위 곡선이 Case 5에 대한 결과이다. Ag 금속의 전형적인 피크는 2-theta 가 38.1, 44.3, 64.4, 77.4에서 형성되는데, Case 5의 경우, 즉, AgCl 에 NaOH를 넣어 용액의 pH를 13정도로 맞춘 후 과산화수소를 첨가할 때 2-theta 값이 38.1과 44.3에서 Ag의 특성피크가 형성되었다. 2-theta를 60이상으로 확장하지 못하여 나머지 피크는 확인하지 못하였으나, 다른 불순물이 없는 순수 Ag 금속이

생성된 것으로 볼 수 있다. 그 외의 Case 1과 3에서 약간의 Ag금속이 형성되기는 했으나 대부분 AgCl로 존재하며, 나머지 경우에는 전혀 Ag가 생성되지 않았다.

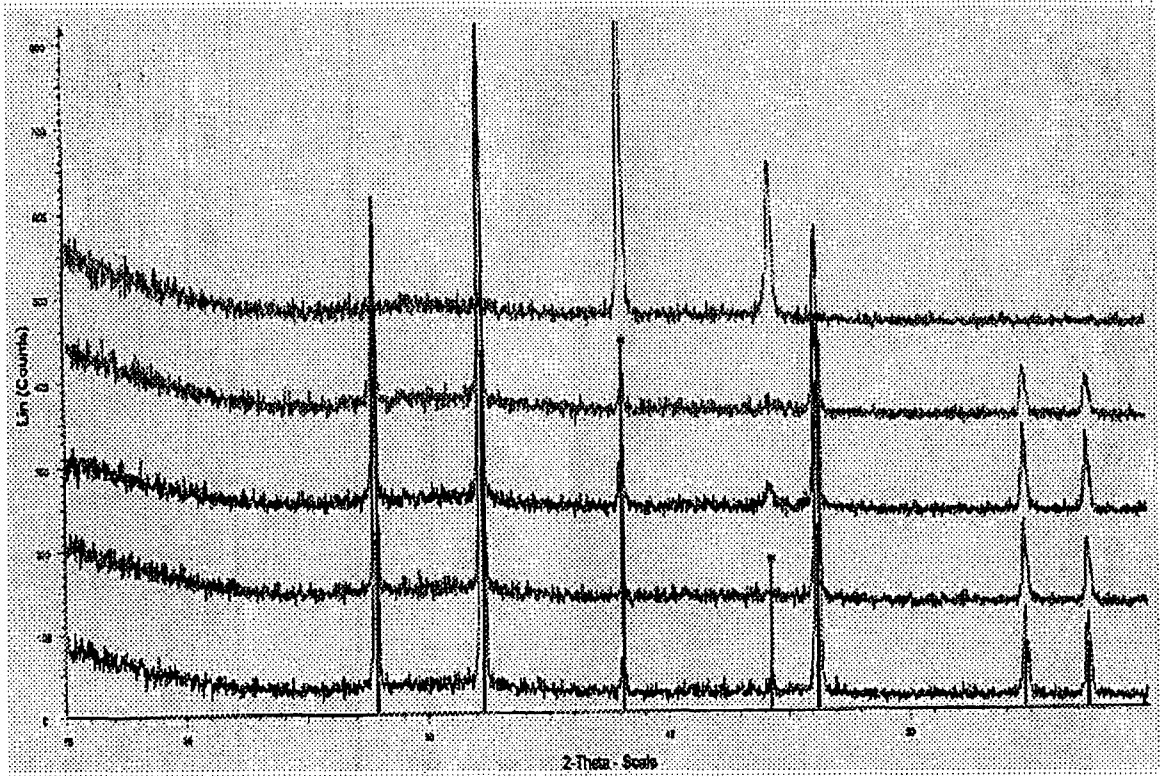
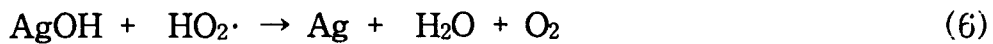
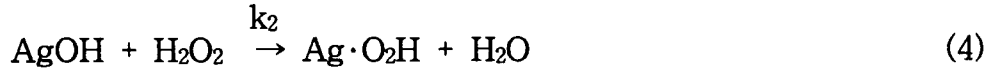
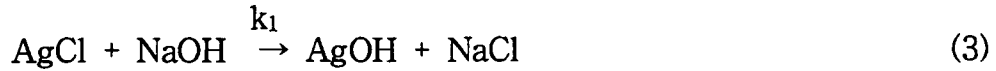
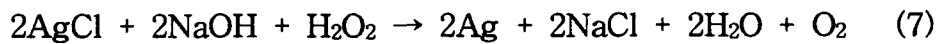


Fig. 3.1.2.43. X-ray Diffractogram Showing the Pre-experimental Results for Ag Metal Synthesis

이러한 결과는 AgCl의 환원 반응이 (3)식과 같이 NaOH에 의한 갈색의 Ag 산화물 생성반응과 (4) ~ (6)식과 같은 환원반응의 단계로 진행된다고 볼 수 있으며, AgCl이 NaOH와 반응하여 산화물이 형성되는 속도는 느리고, 산화물이 과산화수소에 의해 환원되는 반응은 매우 빠르게 진행된다. (4) ~ (6)식의 반응은 (3)식의 반응을 촉진시켜주는 것으로 사료된다.



○ 총괄 반응



② Ag metal을 얻기위한 화학적 재생 최적 실험조건

㉠ NaOH 용액의 pH 변화에 따른 Ag 재생특성

예비실험을 통하여 확인된 Ag 재생 실험조건을 좀더 구체화하기 위하여 용액의 최적 pH 조건을 결정하고자 하였다. 용액의 pH는 11.5 ~ 13.5 까지 변화시켰고, 과산화수소는 일정한 양을 주입하였으며 생성된 Ag화합물을 분석한 결과를 Figs. 3.1.2.44~49에 나타내었다. 용액의 pH가 11.5 인 경우 생성된 Ag화합물은 AgCl 형태를 나타내는 피크가 주로 나타났으며 일부 Ag 금속의 피크도 작게 나타난 것으로 보아 AgCl을 용해하기 위한 NaOH양이 부족했던 것으로 보인다. 용액의 pH가 증가하면 AgCl 에 비해 Ag 금속의 생성분율이 증가하였으며(Figs. 5~6), pH가 12.8이상에서는 순수한 Ag 금속이 생성됨을 알 수 있었다(Figs. 7~9). 그러나 pH가 13.0을 기점으로 생성된 피크의 높이가 작아지는 것으로 보아 12.8 ~13.0의 범위가 적당함을 알 수 있었다.

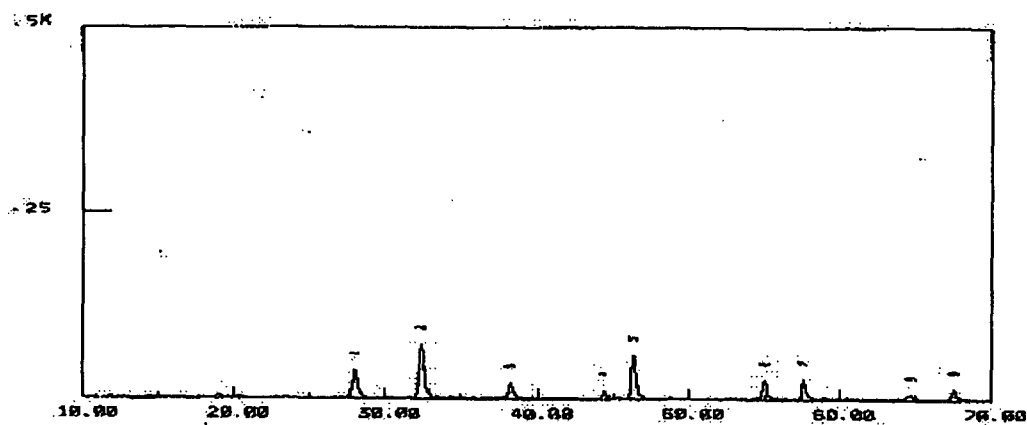


Fig. 3.1.2.44. X-ray Diffractogram of Ag Compound Obtained from the Chemical Reduction of AgCl with H_2O_2 at Solution pH =11.5

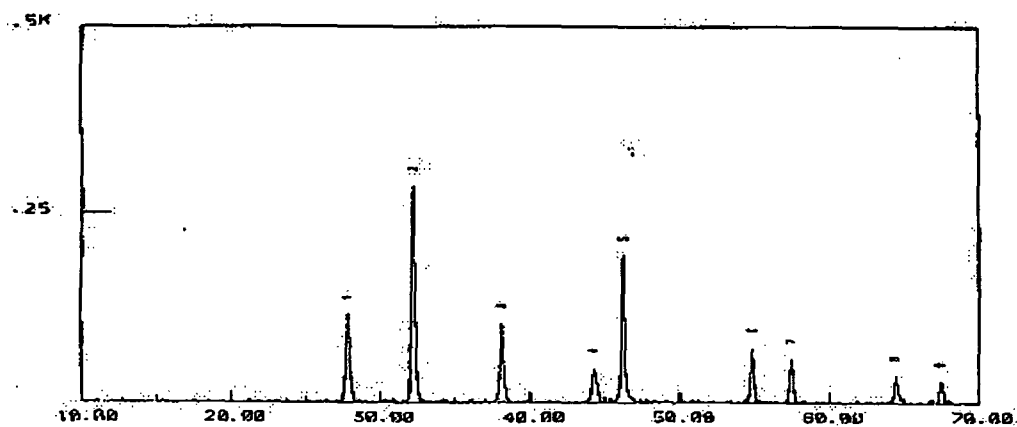


Fig. 3.1.2.45. X-ray Diffractogram of Ag Compound Obtained from the Chemical Reduction of AgCl with H_2O_2 at Solution pH=12.0

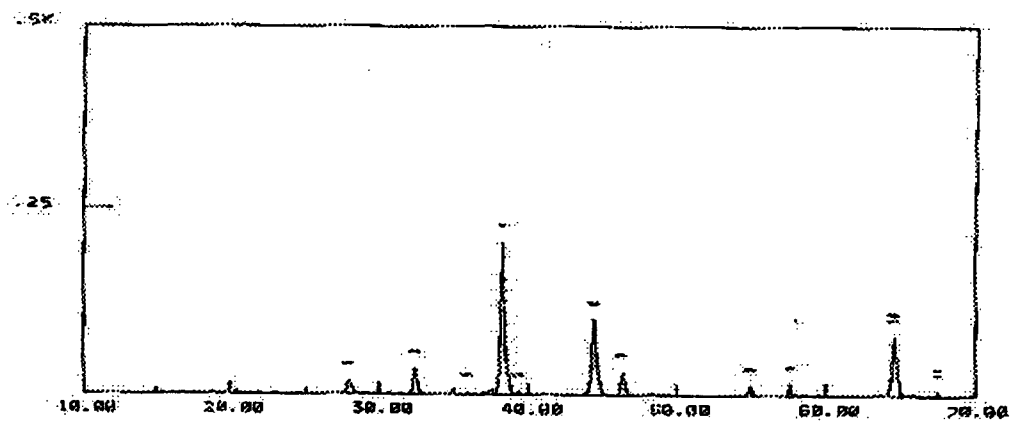


Fig. 3.1.2.46. X-ray Diffractogram of Ag Compound Obtained from the Chemical Reduction of AgCl with H_2O_2 at Solution pH =12.5

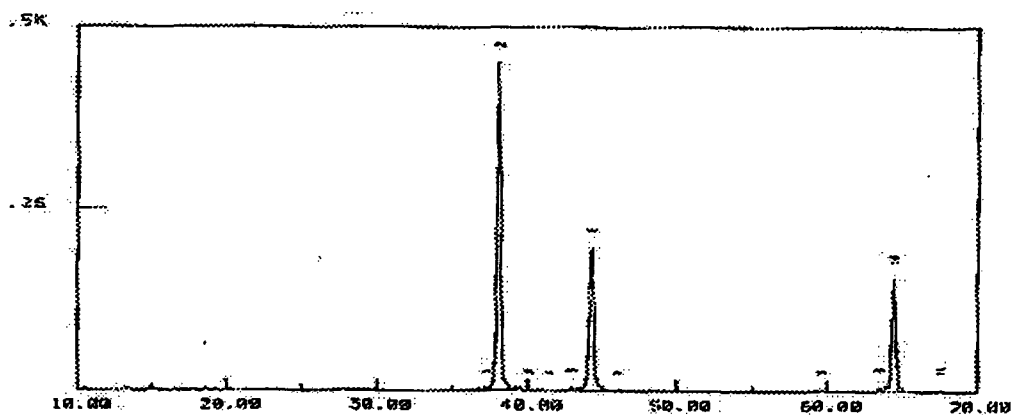


Fig. 3.1.2.47. X-ray Diffractogram of Ag Compound Obtained from the Chemical Reduction of AgCl with H_2O_2 at Solution pH =12.8

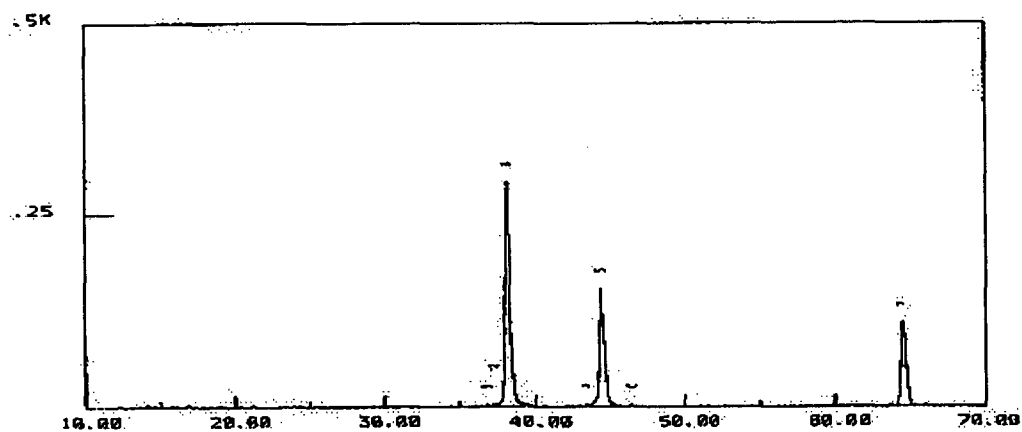


Fig. 3.1.2.48. X-ray Diffractogram of Ag Compound Obtained from the Chemical Reduction of AgCl with H_2O_2 at Solution pH=13.0

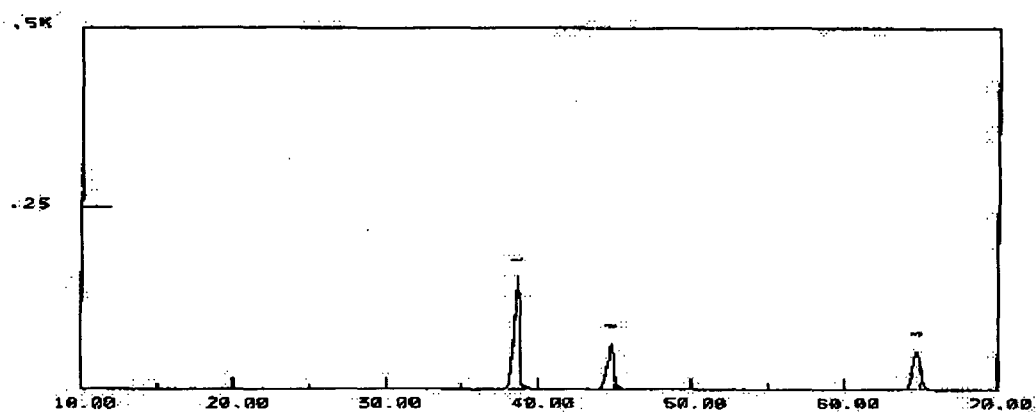


Fig. 3.1.2.49. X-ray Diffractogram of Ag Compound Obtained from the Chemical Reduction of AgCl with H_2O_2 at Solution pH =13.5

㉔ H₂O₂ 첨가량에 따른 환원 특성

NaOH 용액의 pH를 12.8에 고정된 후 과산화수소의 첨가량에 따른 Ag 금속의 재생특성을 고찰하였다. AgCl 1g(≒6.96 mmol)에 대해 35% 과산화수소(d≒1.1)를 5mL ~ 10mL 범위로 변화시키면서 생성된 Ag화합물의 형태를 분석하여 Fig. 3.1.2.50 에 나타내었다. 과산화수소의 첨가량을 5mL로 했을 경우 대부분 Ag 금속이 생성되지만 일부 AgCl이 혼합되어 나타났고, 7mL이상을 첨가하면서 순수한 Ag가 생성됨을 알 수 있다. 35% 과산화수소 7mL는 약 79 mmol에 해당되며 식 (2)에서 보는 바와 같이 이론적인 양에 비해 과잉으로 사용되었음을 알 수 있다. 이는 AgCl 분말이 입자상으로 되어있어서 과산화수소와의 반응효율이 감소했기 때문으로 여겨진다. 따라서 AgCl을 미세 입자로 하거나 과산화수소의 첨가속도를 작게하는 등 반응효율의 향상을 위한 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Figs. 3.1.2.51~52 에는 환원되지 않은 AgCl 분말과 순수 Ag 금속으로 확인된 시료의 전자현미경 관찰 결과를 나타내었다. AgCl의 경우 구형의 입자들로 구성되어 있으면 환원에 의해 순수 Ag 로 됨에 따라 입자크기가 작아지고 불규칙한 형태를 나타내는 것을 알 수 있다.

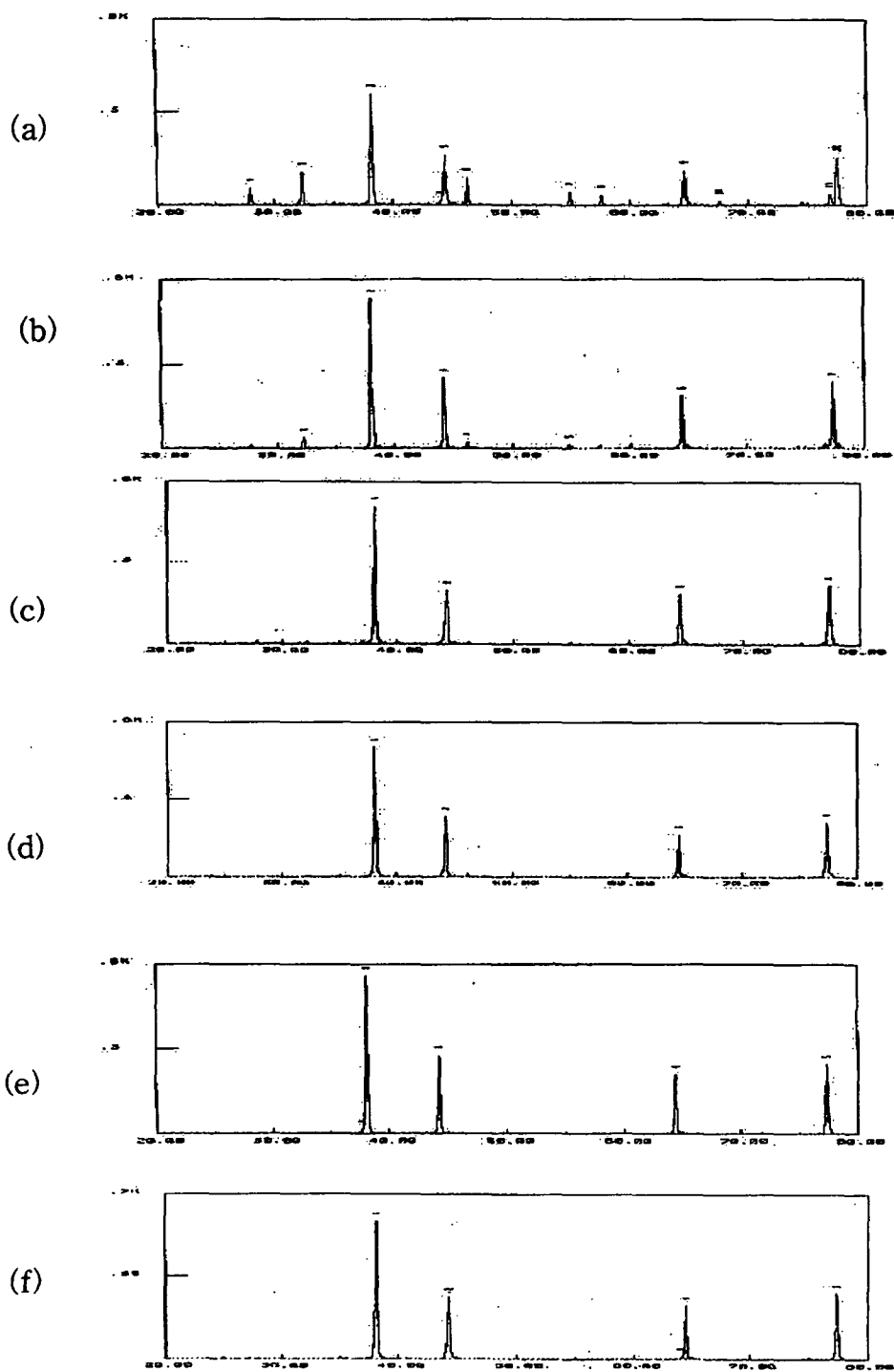


Fig. 4.1.250. X-ray Diffractograms Showing the Effect of Hydrogen Peroxide Dosage on the Reduction of AgCl Compound :
 (a)=5mL, (b)=6mL, (c)=7mL, (d)=8mL, (e)=10mL,
 (f)=30mL H_2O_2

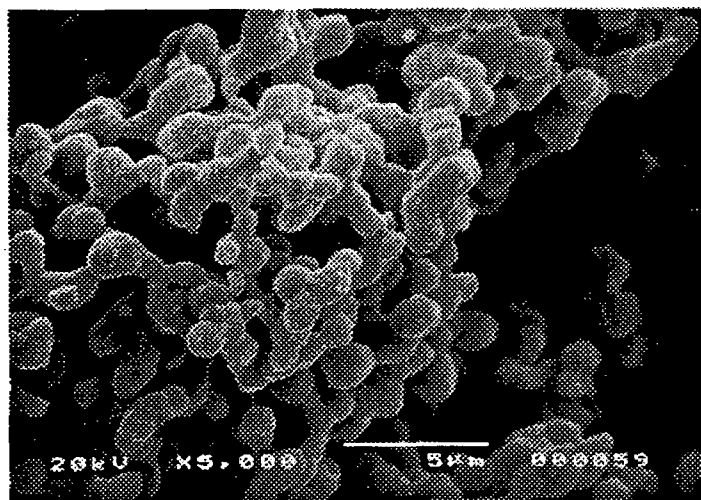


Fig. 3.1.2.51. SEM Photograph for AgCl Powder

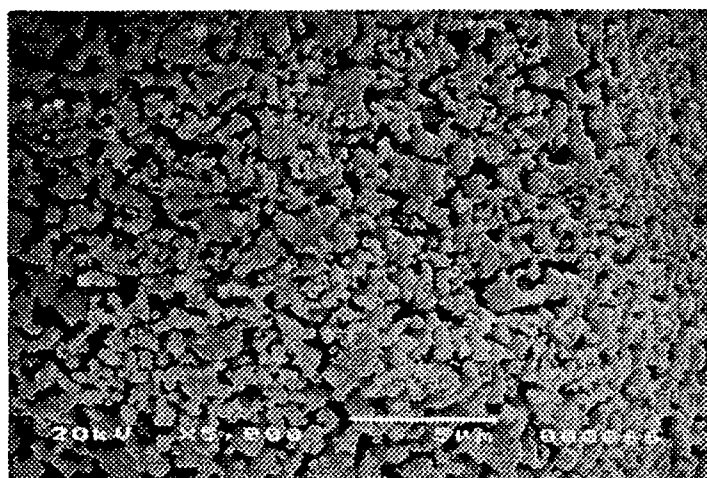


Fig. 3.1.2.52. SEM Photograph for Pure Ag Metal Obtained from Chemical Reduction of AgCl Powder

(라) 결론

MEO 공정에서 발생하는 폐기물중에 포함된 Ag 성분을 화학적으로 회수 및 재생하는 연구를 수행하였다. 질산 용액에 녹아 있는 Ag 이온은 HCl을 1% 과잉으로 반응시켰을 때 AgCl 침전으로 100% 회수할 수 있었다. AgCl 화합물은 pH가 12.8 ~13.0 범위에서 과산화수소를 이론적 반응 당량비보다 과잉으로 반응시킴으로서 순수한 Ag금속을 얻을 수 있었다. 그러나 환원 반응의 효율을 향상시키기 위한 반응 조건의 개선 및 Scale-up 했을 경우 반응 효율의 변화 등에 대한 연구가 필요할 것으로 보인다.

3. 결과 요약

나. 분해화학제 회수 및 재생기술

(1) 전해질 회수 및 재생기술

증발공정에서 회수된 응축액의 질산농도에 대한 계산치 및 실험치에 의하면 염 농도가 높을수록 기액평형에 빨리 도달되었고, 기액평형에 가깝게 기액분리가 일어났다. 계산치에 의하면 농축액의 질산농도는 실제 농축액의 질산농도 변화와 일치하게 증발이 진행될수록 낮아졌다. 증발이 계속되면 농축액의 질산량(농도 및 절대량)은 거의 무시할 수 있을 정도로 낮아지리라 예상된다. 순수 질산 용액의 경우 전범위의 증발률에서 예측이 잘되었다. 염이 함유된 용액의 경우 증발률이 25까지는 예측이 잘되었지만, 증발률이 클 때는 공비점 내림 현상이 충분히 표현되지 못하였다. 염 농도가 클수록 계산치와 실험치 모두 농축액의 온도가 높게 나타났다.

염 농도가 높을수록 최초 공비점이 조기에 그리고 낮게 나타났다. 증발률이 큰 증발공정에서는 질산회수량이 최대가 되는 공급 염 농도가 존재함을 알 수 있었다. 전범위의 증발률에서 염 종류에 의한 염효과의 차

이는 크지 않았다.

다성분 및 다단 분리에 포괄적으로 적용되는 SC법을 이용한 증류탑 모사프로그램을 이용하여, 질산 농축을 위한 실험실 규모의 다단증류탑의 특성을 파악하였다. 증발률이 25인 증발공정에서 발생하는 2.6 M의 질산 응축수를 12 M의 질산용액으로 농축하기 위한 증류탑 조건을 계산하였다. 단 효율이 70% 이상인 9개의 단으로 구성된 증류탑을 환류비 0.25, 재비기 공급 열량 2.7 kW, 응축기 열량 0.4 kW로 운전할 경우 시간당 1.03 kg의 12 M의 고농도 질산용액과 2.97 kg의 물을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

(2) 산화제 회수 및 재생기술개발

(가) 전기화학적 회수 및 재생기술

질산용액 중에 포함된 Ag(I) 이온의 전착회수 특성을 순환전압전류법, 정전류법 및 정전위법 등으로 고찰하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 순환전압전류법

질산 매질에 존재하는 Ag(I) 이온의 전착특성은 질산 농도에 크게 영향을 받았으며 질산의 농도가 높을수록 질산 자체의 환원이 증가함을 알 수 있었다. 질산 농도가 3M 이하에서는 질산 환원에 의한 전류는 Ag(I) 이온의 환원 전류의 1/10 정도로 Ag(I) 이온의 전착이 주로 진행되었으나, 5M 이상의 질산 농도에서는 질산의 환원 및 HNO₂, NO 등의 2차 생성물의 환원이 연속적으로 일어나 Ag(I) 이온의 전착을 억제하였다.

② 정전류법

질산의 농도가 3 M 이하의 25 °C 용액에서 전착에 의한 Ag의 회수율은 98 % 이상이었으나 5 M 이상의 질산용액에서는 질산 자체의 환원반응 및 전착된 Ag의 순간적인 용해반응으로 인하여 Ag의 회수가 불가능하였다. 용액중 은의 농도가 약 200 ppm 이상에서 Ag의 전착회수

는 전류밀도에 상관없이 거의 100 %의 전류효율로 진행되었으나, 200 ppm 이하에서는 수소발생 반응이 진행됨에 따라 전류밀도가 증가할수록 전류효율이 감소하였다. 질산의 농도에 따라 온도의 영향이 다르게 나타났으며, 3 M 질산용액에서는 온도가 증가함에 따라 질산 자체의 환원반응 및 전착된 Ag의 재용해로 인하여 전착 회수 효율이 급격히 감소한 반면에 1 M 질산용액에서는 온도에 별로 영향을 받지 않았다. 난류가 형성되는 영역에서 Ag의 전착 회수거동은 전극의 회전속도와 무관하였으나, 3 M 질산용액 내에서 층류영역의 낮은 회전속도에서는 질산의 환원에 기인하여 전착반응 초기부터 효율이 감소되다가 아질산이 용액 내에 축적됨으로 인하여 더 이상의 전착이 진행되지 않았다. 질산의 농도가 낮을수록 전극의 회전속도가 빠를수록 더 크고 더욱 고착성의 금속피 형태의 석출물이 형성되었다. 거의 모든 Ag가 회수되어 농도가 희박해짐에 따라 수소발생과 함께 전극의 전위가 순간적으로 감소하였으며, 이는 전해반응의 종료를 결정하는 수단으로 이용될 수 있다.

③ 정전위법

3 M 질산과 0.1 M Ag(I) 이온이 포함된 25℃의 용액에서 500 rpm으로 회전하는 원통형 백금전극에 -0.4 V의 정전위를 가하여 전착한 경우 용액중의 Ag(I) 이온을 5 ppm 이하까지 제거할 수 있었으며 이것은 초기 농도의 99.96%가 제거된 것으로써 정전류법 보다 효과적이었다. 고순도 산소를 주입하면서 위와 동일한 조건에서 전착한 경우는 2 ppm 이하까지 제거할 수 있었고, 산소를 주입하지 않은 경우보다 Ag(I) 이온의 농도가 낮은 영역에서의 전류효율이 현저히 증가하였다. 그러나 질산의 농도가 4 M 및 5 M 인 용액에서는 Ag(I) 이온의 제거율이 각각 65% 및 60% 로써 산소의 주입효과가 매우 적었다. 그러므로 질산농도가 5M 이상인 전기화학적 매개산화공정 폐액으로 부터 Ag(I) 이온을 전착/회수하고자하는 경우 용액을 3 M 로 희석한 용액에 산소를 주입하면서 정전위법으로 회수하는 것이 효과적이라고 판단된다.

(나) 화학적 회수 및 재생기술

MEO 공정에서 발생하는 폐기물중에 포함된 Ag 성분을 화학적으로 회수 및 재생하는 연구를 수행하였다. 질산 용액에 녹아 있는 Ag 이온은 HCl을 1% 과잉으로 반응시켰을 때 AgCl 침전으로 100% 회수할 수 있었다. AgCl 화합물은 pH가 12.8 ~13.0 범위에서 과산화수소를 이론적 반응 당량비보다 과잉으로 반응시킴으로서 순수한 Ag금속을 얻을 수 있었다. 그러나 환원 반응의 효율을 향상시키기 위한 반응 조건의 개선 및 Scale-up 했을 경우 반응 효율의 변화 등에 대한 연구가 필요할 것으로 보인다.

3. 결과 요약

가. 유기성 폐기물 분해기술

(1) Ag(II) 이온에 의한 유기성폐기물 분해특성

전기화학적으로 생성되는 Ag^{2+} 에 의한 유기성 고체폐기물의 매개산화 분해실험 결과를 통해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

(가) 셀룰로오스 물질의 분해

- 비교적 저온에서 Ag^{2+} 를 사용하는 전기화학적 매개산화에 의해 셀룰로오스 물질을 완전히 이산화탄소로 분해시킬 수 있다.

- 전류밀도의 증가에 따라 물의 산화반응으로 인해 전류효율은 감소하였으며, 한계전류밀도 이하에서 셀룰로오스는 80 % 이상의 전류효율로 분해시킬 수 있다.

- 일정한 전류밀도 하에서 $AgNO_3$ 농도의 변화에 따른 셀룰로오스의 분해거동은 거의 영향을 받지 않았으며, 이는 셀룰로오스의 분해가 전기화학적으로 생성되는 Ag^{2+} 에 의해서 지배됨을 의미한다.

- 질산농도의 증가에 따라 Ag^{2+} 의 반응도가 감소하는 이유로 셀룰로오스 물질의 분해속도가 다소 감소하는 경향을 보였으며 온도의 영향은 거의 없었다.

(나) 플라스틱 물질의 분해

- Ag^{2+} 에 의한 PP 실험가운의 산화분해 시 동일한 전류밀도에서 Ag^+ 농도가 0.1 M 에서의 전류효율이 0.25-0.75 M 에서 보다 15 배 이상 높았으며, 이는 전극 표면에서 생성된 Ag^{2+} 와 물과의 반응으로 생성되는 $\cdot OH$ 라디칼의 생성속도가 Ag^+ 의 농도가 낮을수록 증가하기 때문으로 판단되었다.

- 동일한 전류밀도에서 PP 실험가운 및 PE 장갑의 투입량을 조절함에 의해 전류효율을 극대화시킬 수 있었으며, 전류밀도가 한계전류밀도의 36.3 % 이하에서 85 % 이상의 전류효율로 PP 실험가운을 산화분해시킬 수 있었다.

- 질산 농도가 5 M 에서 10 M 로 증가함에 따라 PP 실험가운의 산화분해에 대한 전류효율은 약 20 % 정도 상승되었으나 7 M 이상에서는

거의 영향이 없었다.

● 온도 증가에 따라 PP 실험가운의 분해속도 및 전류효율은 증가하였으며, 이때 산화분해 반응의 활성화 에너지는 2.6 kcal/mol 로써 85 °C 에서 공정의 전류효율을 극대화시킬 수 있다고 판단되었다.

(다) Latex 고무의 분해

● Ag^{2+} 를 사용하는 전기화학적 매개산화에 의해 latex를 완전히 이산화탄소로 분해시킬 수 있었다.

● Latex는 온도가 70 oC로 유지되는 용액의 질산 농도가 7 M 이상에서 전기화학적 매개산화와 더불어 질산 자체에 의한 화학적 산화로 인하여 100 % 이상의 전류효율로 분해가 진행될 수 있었으며, 전류밀도가 증가할수록 전극표면 근처에서 물의 산화반응 및 반응 중 축적되는 Ag^{2+} 와 물과의 반응속도가 증가됨으로 인해 전류효율이 감소하였다.

● Latex의 분해속도는 온도가 증가함에 따라서 증가하였으며, 50 °C 이하에서는 비균일 액체-고체 반응이 유지되고 실험 전류밀도의 한계전류밀도에 대한 의존성으로 인하여 동일한 온도에서 전류효율은 전류밀도가 낮을수록 증가한 반면에 70 °C에서는 비균일 액체-고체 반응계가 균일한 액상 반응계로 전환되고 한계전류 보다 매우 낮은 전류밀도 조건에서 분해반응이 진행됨으로써 전류밀도에 그다지 영향을 받지 않았다.

● 분해온도 70 °C, 10 M 질산용액 내에서 고체상태의 latex는 전기화학적 매개산화에 의해서 분해되면서 서로 달라붙거나 끈끈한 덩어리를 이루면서 용액상부로 부상함으로써 반응 후반부에는 분해속도가 감소되었으나, 동일한 조건에서 질산용액만으로 latex를 완전 용해시킨 후 Ag^+ 이온을 첨가하여 전기화학적 매개산화를 수행함에 의해 분해 및 전류효율을 증진시킬 수 있었다.

(2) 금속이온쌍의 산화환원 특성

고농도 질산용액에 $Ag(I)$ 이온을 첨가한 용액 중의 백금전극에서 얻은 cyclic voltammogram을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

● Ag(I)/Ag(II) 이온쌍의 전극반응은 물 분해 반응에 의한 영향으로 피크전류의 측정에 큰 오차가 있었으나, 백그라운드 전류의 보정을 통하여 정확한 측정이 가능했으며, 이로부터 Ag(I) 이온의 확산계수를 더욱 정확히 구할 수 있었다.

● 질산전해질에서 Ag(I) 이온의 확산계수는 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 범위에 있었고, 질산용액의 점도 및 온도의 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$D \mu = (1.380 \times 10^{-9}) \times T + 1.054 \times 10^{-7}$$

나. 분해화학제 회수 및 재생기술

(1) 전해질 회수 및 재생기술

증발공정에서 회수된 농축액의 질산농도에 대한 계산치 및 실험치에 의하면 염 농도가 높을수록 기액평형에 빨리 도달되었고, 기액평형에 가깝게 기액분리가 일어났다. 계산치에 의하면 농축액의 질산농도는 실제 농축액의 질산농도 변화와 일치하게 증발이 진행될수록 낮아졌다. 증발이 계속되면 농축액의 질산량(농도 및 절대량)은 거의 무시할 수 있을 정도로 낮아지리라 예상된다. 순수 질산 용액의 경우 전범위의 증발률에서 예측이 잘 되었다. 염이 함유된 용액의 경우 증발률이 25까지는 예측이 잘되었지만, 증발률이 클 때는 공비점 내림 현상이 충분히 표현되지 못하였다. 염 농도가 클수록 계산치와 실험치 모두 농축액의 온도가 높게 나타났다.

염 농도가 높을수록 최초 공비점이 조기에 그리고 낮게 나타났다. 증발률이 큰 증발공정에서는 질산회수량이 최대가 되는 공급 염 농도가 존재함을 알 수 있었다. 전범위의 증발률에서 염 종류에 의한 염효과의 차이는 크지 않았다.

다성분 및 다단 분리에 포괄적으로 적용되는 SC법을 이용한 증류탑 모사 프로그램을 이용하여, 질산 농축을 위한 실험실 규모의 다단증류탑의 특성을 파악하였다. 증발률이 25인 증발공정에서 발생하는 2.6 M의 질산 농축수를 12 M의 질산용액으로 농축하기 위한 증류탑 조건을 계산하였다. 단 효율이

70% 이상인 9개의 단으로 구성된 증류탑을 환류비 0.25, 재비기 공급 열량 2.7 kW, 응축기 열량 0.4 kW로 운전할 경우 시간당 1.03 kg의 12 M의 고농도 질산용액과 2.97 kg의 물을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

(2) 산화제 회수 및 재생기술개발

(가) 전기화학적 회수 및 재생기술

질산용액 중에 포함된 Ag(I) 이온의 전착회수 특성을 순환전압전류법, 정전류법 및 정전위법 등으로 고찰하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 순환전압전류법

질산 매질에 존재하는 Ag(I) 이온의 전착특성은 질산 농도에 크게 영향을 받았으며 질산의 농도가 높을수록 질산 자체의 환원이 증가함을 알 수 있었다. 질산 농도가 3M 이하에서는 질산 환원에 의한 전류는 Ag(I) 이온의 환원 전류의 1/10 정도로 Ag(I) 이온의 전착이 주로 진행되었으나, 5M 이상의 질산 농도에서는 질산의 환원 및 HNO₂, NO 등의 2차 생성물의 환원이 연속적으로 일어나 Ag(I) 이온의 전착을 억제하였다.

② 정전류법

질산의 농도가 3 M 이하의 25 °C 용액에서 전착에 의한 Ag의 회수율은 98 % 이상이었으나 5 M 이상의 질산용액에서는 질산 자체의 환원 반응 및 전착된 Ag의 순간적인 용해반응으로 인하여 Ag의 회수가 불가능하였다. 용액중 은의 농도가 약 200 ppm 이상에서 Ag의 전착회수는 전류밀도에 상관없이 거의 100 %의 전류효율로 진행되었으나, 200 ppm 이하에서는 수소발생 반응이 진행됨에 따라 전류밀도가 증가할수록 전류효율이 감소하였다. 질산의 농도에 따라 온도의 영향이 다르게 나타났으며, 3 M 질산용액에서는 온도가 증가함에 따라 질산 자체의 환원반응 및 전착된 Ag의 재용해로 인하여 전착 회수 효율이 급격히 감소한 반면에 1 M 질산용액에서는 온도에 별로 영향을 받지 않았다. 난류가 형성되는 영역에서 Ag의 전착 회수 거동은 전극의 회전속도와 무관하였으나, 3 M 질산용액 내에서 층류영역의 낮은 회전속도에서는 질산의 환원에 기인하여 전착반응 초기부터 효율이 감

소되다가 아질산이 용액 내에 축적됨으로 인하여 더 이상의 전착이 진행되지 않았다. 질산의 농도가 낮을수록 전극의 회전속도가 빠를수록 더 크고 더욱 고착성의 금속과 형태의 석출물이 형성되었다. 거의 모든 Ag가 회수되어 농도가 희박해짐에 따라 수소발생과 함께 전극의 전위가 순간적으로 감소하였으며, 이는 전해반응의 종료를 결정하는 수단으로 이용될 수 있다.

③ 정전위법

3 M 질산과 0.1 M Ag(I) 이온이 포함된 25°C의 용액에서 500 rpm으로 회전하는 원통형 백금전극에 -0.4 V의 정전위를 가하여 전착한 경우 용액중의 Ag(I) 이온을 5 ppm 이하까지 제거할 수 있었으며 이것은 초기 농도의 99.96%가 제거된 것으로서 정전류법 보다 효과적이었다. 고순도 산소를 주입하면서 위와 동일한 조건에서 전착한 경우는 2 ppm 이하까지 제거할 수 있었고, 산소를 주입하지 않은 경우보다 Ag(I) 이온의 농도가 낮은 영역에서의 전류효율이 현저히 증가하였다. 그러나 질산의 농도가 4 M 및 5 M 인 용액에서는 Ag(I) 이온의 제거율이 각각 65% 및 60% 로써 산소의 주입 효과가 매우 적었다. 그러므로 질산농도가 5M 이상인 전기화학적 매개산화 공정 폐액으로 부터 Ag(I) 이온을 전착/회수하고자하는 경우 용액을 3 M 로 희석한 용액에 산소를 주입하면서 정전위법으로 회수하는 것이 효과적이라고 판단된다.

(나) 화학적 회수 및 재생기술

MEO 공정에서 발생하는 폐기물중에 포함된 Ag 성분을 화학적으로 회수 및 재생하는 연구를 수행하였다. 질산 용액에 녹아 있는 Ag 이온은 HCl을 1% 과잉으로 반응시켰을 때 AgCl 침전으로 100% 회수할 수 있었다. AgCl 화합물은 pH가 12.8 ~13.0 범위에서 과산화수소를 이론적 반응 당량 비보다 과잉으로 반응시킴으로서 순수한 Ag금속을 얻을 수 있었다. 그러나 환원 반응의 효율을 향상시키기 위한 반응 조건의 개선 및 Scale-up 했을 경우 반응 효율의 변화 등에 대한 연구가 필요할 것으로 보인다.

제 2 절 방사성 금속폐기물 재활용 기술 개발

1. 표면제염 공정개발

가. 전기화학적 표면제염 공정

(1) 서문

핵연료주기 관련시설, 원자력관련 연구시설 및 상용 원자력발전소 등을 포함한 원자력시설에서 발생하는 방사성 금속폐기물은 α , β , γ 등의 방사성 오염원이 금속표면이나 부식산화막에 존재하므로 표면의 방사성물질을 제염하여 방사성준위를 '무구속방출 허용 기준치' 이하까지 낮추어 주면, 원자력시설의 기기나 부품인 경우 보수 후 재사용이 가능하며 폐기 처분할 대상인 경우 무구속 방출시킬 수 있어 방사성 폐기물 처분 공간을 절약할 수 있다. 현재 핵연료주기 시설에서 실용화되고 있는 제염방법으로는 기계적 제염, 화학적 제염, 전해연마 제염, 블라스트 제염, 몰세트 제염, 도막박리 제염 등 여러가지가 있다.

전해제염기술은 조작이 간편하고 성능이 뛰어나기 때문에 재료의 손상 문제를 신경 쓸 필요가 없는 재활용 제염기술로 적합한 기술이다. 전해제염 기술의 적용대상은 금속성 재료로된 어떤 크기의 부품류에도 사용이 가능하며, 해외에서의 기술 이용사례를 살펴볼 때 핵연료주기 관련시설이나 상용 원전 등과 같은 원자력시설의 가동중 유지·보수 시 종사자의 피폭 절감 및 구성품의 보수 후 재사용을 위해 장비, 부품류, 핵연료 수송용기, 핵연료 저장폴 및 계통배관의 제염 등을 들 수 있다. 또한 원자력시설의 사용목적이 만료되거나 수명을 다한 뒤의 해체 시에는 막대한 양이 발생하는 금속조각(Scrap) 형태의 방사성폐기물을 무구속 방출 허용기준치 이하까지 짧은 시간 내에 제염시킬 수 있어 금속성 방사성폐기물 발생량을 크게 절감시킬 목적으로 사용되어 오고 있다.

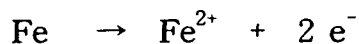
지금까지 주로 사용되고 있는 전해제염용액은 주로 인산, 질산 및 황산 등

이었다. 인산전해질은 제염효과가 크고 제염 후 금속표면이 매끄러운 장점이 있으나 산 농도가 높아서 2 차 폐기물이 많은 단점이 있다[3.2.1.1~3]. 질산이나 황산전해질의 경우도 제염효과는 크나 2 차 폐기물 처리에 어려움이 있다. 그러므로 최근 금속폐기물재활용을 위한 전해제염용액은 주로 중성염이 선택되고 있다[3.2.1.4, 5]. 특히 Na_2SO_4 전해질은 공정적용이 용이할 뿐만 아니라 제염시 용해되어 나오는 금속 이온들이 수산화물 형태로 침전되어 이들을 여과나 침강시켜 분리함으로써 전해질용액을 재사용하므로써 제염 후 발생하는 2 차 폐기물 처리가 용이하고 감용 효과가 큰 특징이 있다. 그러므로 Na_2SO_4 전해질을 이용한 전해제염기술은 금속폐기물 재활용을 용이하게 하고 그 경제성을 높일 수 있는 기술이다.

따라서 본 연구에서는 전해제염기술 기본 특성을 파악하고자 하였다. 문헌고찰을 통해 잘 알려진 2종류의 산성 전해질, 즉 황산 및 인산을 선정하여 전해제염 조건을 도출하였고, 또한 중성 전해질로써 Na_2SO_4 를 선정하여 전해제염 조건을 도출하였으며 이 조건에서 탄소강과 304 스테인레스 강의 용해특성을 파악하고자 하였다.

(2) 이론적 배경

전해제염은 전기분해 원리를 이용하여 금속표면에 존재하는 부식 산화막 층이나 기질금속(Substrate)의 얇은 표면층이 전해질 용액속으로 양극 산화반응(Anodic oxidation reaction)에 의해 용출되어 제거됨으로써 방사성오염이 제거된다. 표면금속이 양극 전해반응에 의해 용해되는 전해연마 반응식은 아래와 같다.



이와 같은 전해제염중에 모재가 용해되는 형태는 표면 전체가 균일하게 용해되는 경우 제염표면이 매끈하여 좋은 제염효과를 얻을 수 있으나 입계부식 및 pitting 등이 일어나면 좋은 제염효과를 얻을 수가 없다. 입계부식은 주

로 active 영역에서 일어나고, pitting은 주로 transpassive 전위 이상에서 일어나는 것으로 알려져 있다[3.2.1.6, 7]. 그런데 전해제염은 주로 transpassive 영역에서 실시하므로 pitting을 주의해야 한다.

Fig. 3.2.1.1은 cyclic potentiodynamic polarization curve에 의해서 pitting 등의 국부부식의 가능성을 조사하는 그림이다. 여기서 (a)는 국부부식이 일어나지 않는 경우이고 (b)는 pitting 등 국부부식이 일어나 역방향 scanning 시 전류가 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

Galvanostatic 방법은 전극에 일정한 전류를 가해주며 시간변화에 따른 전극전위를 측정하는 방법으로 이 방법과 함께 무게감량법을 사용하면 전류변화에 따른 전극전위의 변화를 알 수 있으므로 용해특성을 효과적으로 파악할 수 있다.

(3) 실험 장치 및 방법

(가) 실험장치

주요 실험장치인 Potentiostat/Galvanostat는 EG&G PAR 사의 M273을 사용하였고 전위 및 전류조절은 pc 및 M352 corrosion software를 사용하였다. 기준전극은 Hg/Hg₂SO₄를 사용하였으며 본 절에서 특별한 언급이 없으면 이 기준전극에 대한 전위를 표시한다. 보조 전극으로는 전해제염에서 많이 사용되는 304 스테인레스강을 사용하였고 작업전극은 금속폐기물 재활용의 주요 대상인 탄소강과 304 스테인레스강을 사용하였다. 실험용기는 EG&G 모델 K0047 corrosion cell kit을 사용하였고 시편은 K0105 홀더에 잘 맞을 수 있도록 원형으로 가공하여 600 grid SiC 페이퍼까지 잘 갈아서 사용하였다. 이상의 실험장치는 주로 셀 부분, 주요 측정기기 부분 및 microprocessor 부분으로 나눌 수 있으며 Fig. 3.2.1.2 에 수록 하였다.

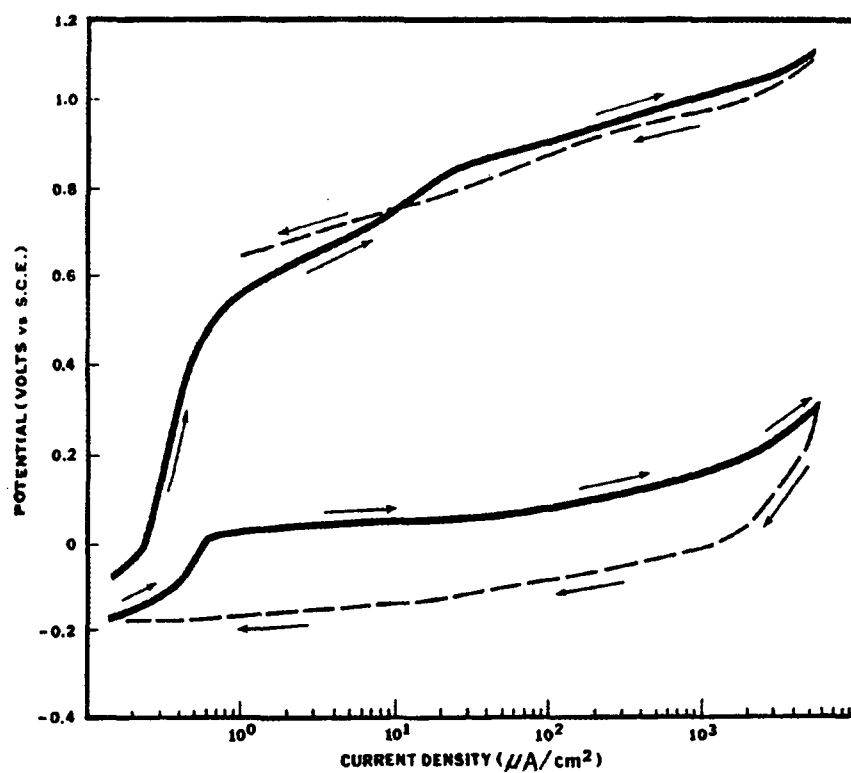


Fig. 3.2.1.1. Cycle Potentiodynamic Polarization Curves Showing the Susceptibility of Pitting & No Pitting.

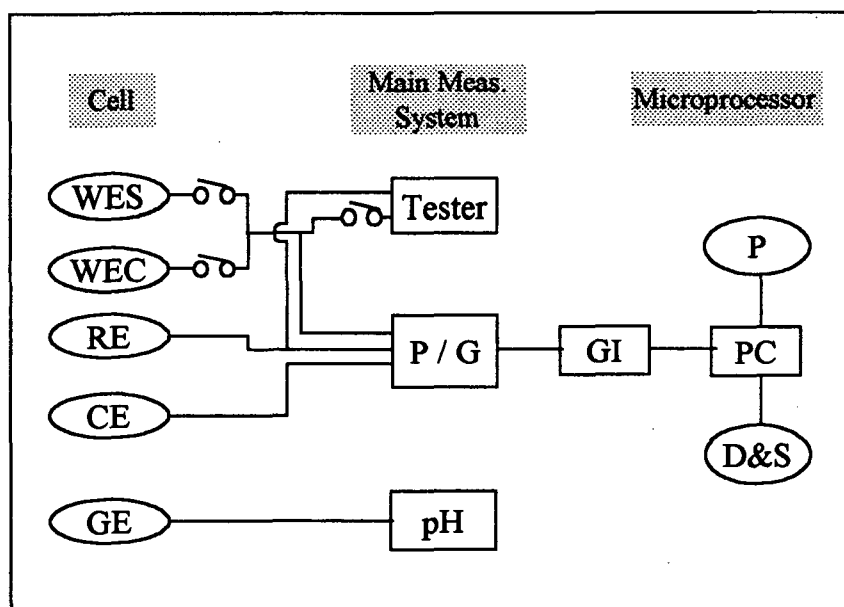


Fig. 3.2.1.2. Block Diagram for Electrochemical Test System

WES : Working Electrode(Stainless Steel)

WEC : Working Electrode(Carbon Steel)

RE : Reference Electrode(Hg/Hg₂SO₄)

CE : Counter Electrode

P/G : Potentiostat(EG&G PAR M273)

GI : Gpib Interface

(나) 실험방법

전해제염 조건을 도출하기 위하여 주로 분극거동 실험을 수행하였다. 산성 전해질로써 10% 황산 용액과 80% 인산용액을 선정하여 304 스테인레스강의 분극거동을 조사하였다. 중성 전해질로는 Na_2SO_4 를 선정하여 전해질 농도, 전위의 주사속도 및 용액의 pH 등의 변화에 따른 분극거동을 조사하였다.

금속의 용해실험은 분극곡선으로부터 선정된 전류밀도에서 정전류 방법으로 탄소강 및 304 스테인레스강의 용해거동을 조사하였다. 용액은 10% 황산, 80% 인산 및 1M Na_2SO_4 를 사용하여 제염조건에 따른 금속 재료의 용해거동을 조사하였다.

실험용액은 Ultrapure Water System 사 제품 Nanopure MD4744로 정제된 물(저항이 18 M Ω -cm 이상인 초순수)을 사용하여 Junsei Chemical 사 제품 Na_2SO_4 (순도 99.0%이상)를 사용하여 1 M 용액을 제조하였다.

(4) 결과 및 고찰

(가) 산성 전해질에서 분극곡선

방사성 금속을 재활용하기 위한 전해제염시 금속의 전해연마 특성은 흘려준 전기의 양에 비례하며 이는 전류밀도에 의해 결정된다. 그러나 가해진 전류가 모두 금속용해 반응에 사용되어지는 것은 아니며 이를 전류효율로서 평가하게 된다. 따라서 전해제염 조건은 전류 효율과 제염시간을 동시에 고려하여야 한다. 전해제염 시 적절한 전류밀도 범위를 결정하기 위해 10 % 황산 및 80 % 인산 용액에서의 분극거동을 파악하였으며 그 결과를 Figs.3.2.1.3 ~ 4 에 나타내었다.

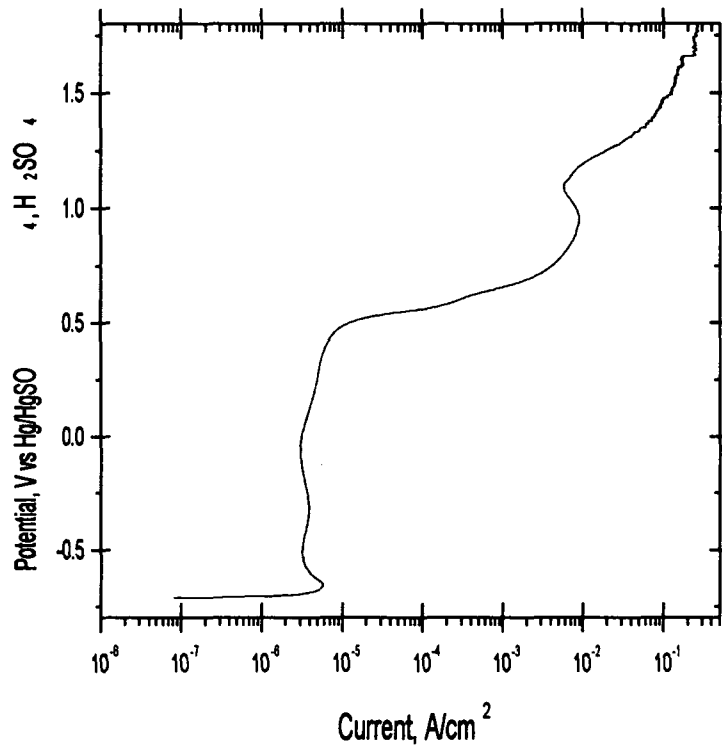


Fig. 3.2.1.3. Potentiodynamic Polarization Plot of SS in 10wt % H₂SO₄ Solution. Scan Rate = 0.5mV/s

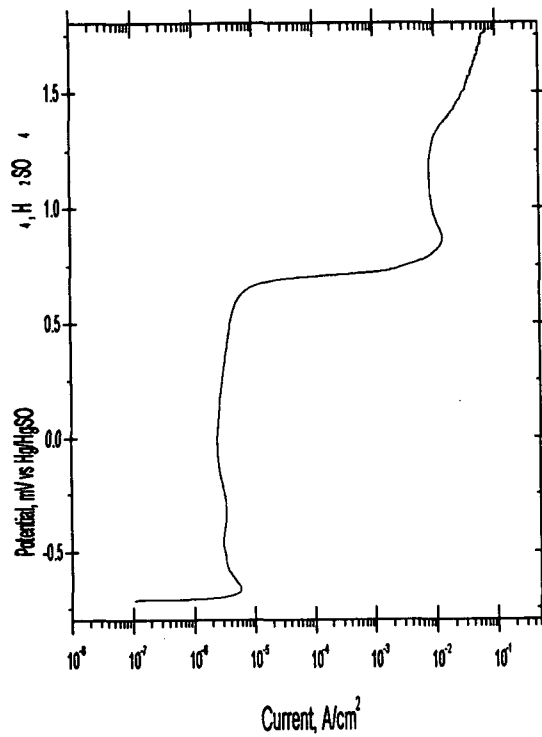


Fig. 3.2.1.4. Potentiodynamic Polarization Plot of 304 Stainless Steel in 80% H₃PO₄ Solution. Scan Rate = 0.5mV/s

분극 곡선에서 보는 와 같이 약 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ 범위에서는 전류밀도가 변해도 Potential이 일정하였다. 이 범위에서는 전류의 효율이 좋을 것이며 다만 전류의 양에 비례하여 제염시간이 단축될 것이다. 10^{-2} A/cm^2 부근에서 금속표면에 Passivation layer 가 형성되면서 Potential 이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 그 이후에는 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.

(나) 산성 전해질에서 금속 용해특성

분극 곡선에서 확인한 전류밀도의 조건에서 실제 금속시편의 용해성능을 조사하였다. 전류 밀도를 $0.01 \sim 0.2 \text{ A/cm}^2$ 까지 변화시켰으며 1시간 동안 주기적으로 시료의 질량변화를 관찰하여 그 결과를 Fig. 3.2.1.5 에 나타내었다. 금속 용해속도가 0.1 A/cm^2 이상에서는 아주 완만하게 증가하므로 전류효율을 고려하면 전해제염은 0.05 와 0.1 사이에서 이루어지는 것이 타당할 것으로 보인다. Fig. 3.2.1.6 은 전해제염 시간에 따라 용해되는 금속의 양을 나타낸 것인데 직선적으로 표현되는 것으로 보아 제염실험이 일정한 조건에서 잘 수행되었음을 알 수 있다. Table 3.2.1.1 은 전류밀도 변화에 따른 전류효율을 나타낸 것이다.

Table 3.2.1.1 Current Efficiencies with the Variarion 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

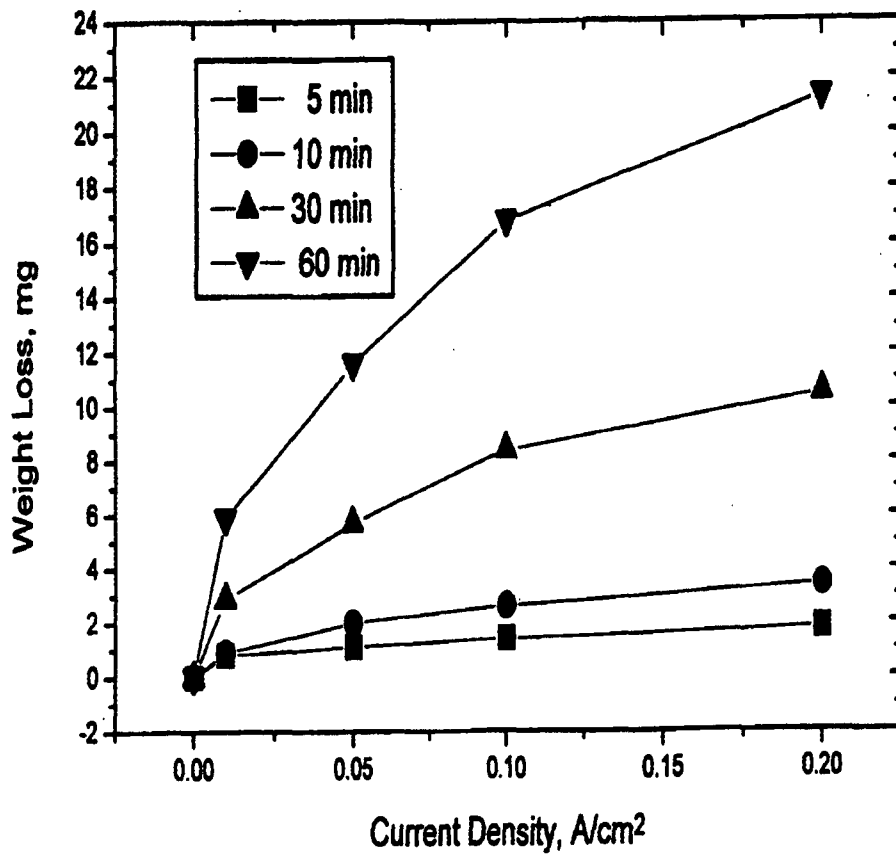


Fig. 3.2.1.5. Plot of Weight Loss vs. Current Density

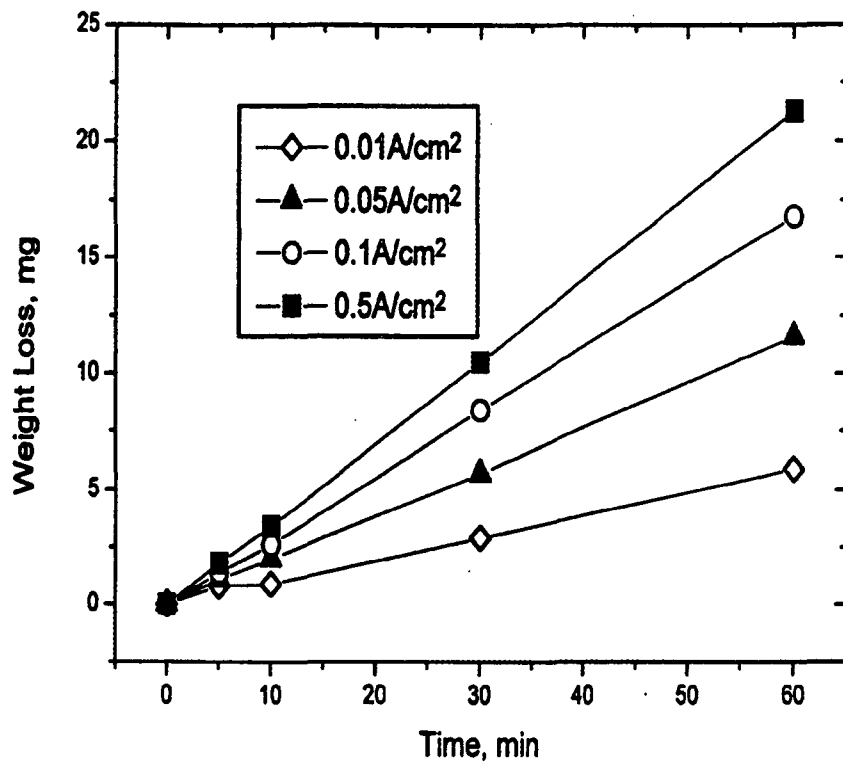


Fig. 3.2.1.6. Plot of Weight Loss vs. Electropolishing Time

전류밀도의 변화와 전류효율의 변화율을 통하여 실제 제염 소요시간의 변화를 예측할 수 있다. 전류밀도가 0.01 에서 0.05 로 5배 증가하면 전류효율은 약 2.5 배 감소하였으며 따라서 전해제염 시간은 2배 정도 단축될 수 있고, 전류밀도를 0.05 에서 0.1로 높히는 경우에는 약 1.3배 단축되며 0.2 로 높히는 경우는 1.2 배 정도 단축될 것으로 보인다. 이 결과를 보면 효율적인 면에서는 0.05 A/cm² 의 조건이 가장 유리할 것으로 사료된다.

(다) 중성 전해질에서 분극곡선

Fig. 3.2.1.7 은 Na₂SO₄ 용액의 농도영향을 보기 위해서 0.1, 0.5, 1.0 및 2.0 M 용액에서 얻은 분극곡선이다. 농도가 가장 낮은 0.1 M 을 제외하고는 거의 유사한 분극거동을 보였으며, 전해제염에서 이용가능한 전류밀도인 0.01 A/cm² 이상에서 1.0 M 의 경우 가장 큰 전류밀도를 나타냈고, 2.0 M 에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 그래서 본 절의 모든 실험에서 Na₂SO₄ 용액의 농도를 1 M 로 고정시켰다.

Fig. 3.2.1.8 은 전위의 주사속도 영향을 보기위해 5, 10 및 100 mV/sec 등의 주사속도로 얻은 분극곡선이다. 전위의 주사속도에 대한 영향은 주로 음극분극곡선 및 부동태 영역에서 큰 차이를 보이나, 전해제염이 가능한 0.01 A/cm² 이상에서는 거의 차이가 없었다.

Fig. 3.2.1.9 는 용액중의 pH의 영향을 조사하기 위해 순수한 1 M Na₂SO₄ 용액(pH =6)과 이용액에 황산을 첨가하여 pH를 3으로 맞춘 용액에서 얻은 분극곡선이다. 여기서도 전해제염이 가능한 0.01 A/cm² 이상에서는 거의 차이가 없었다. 그러므로 본 절에서의 대부분 실험 조건은 1 M Na₂SO₄ 용액에서 전위의 주사속도를 10 mV/sec를 주로 사용하였다.

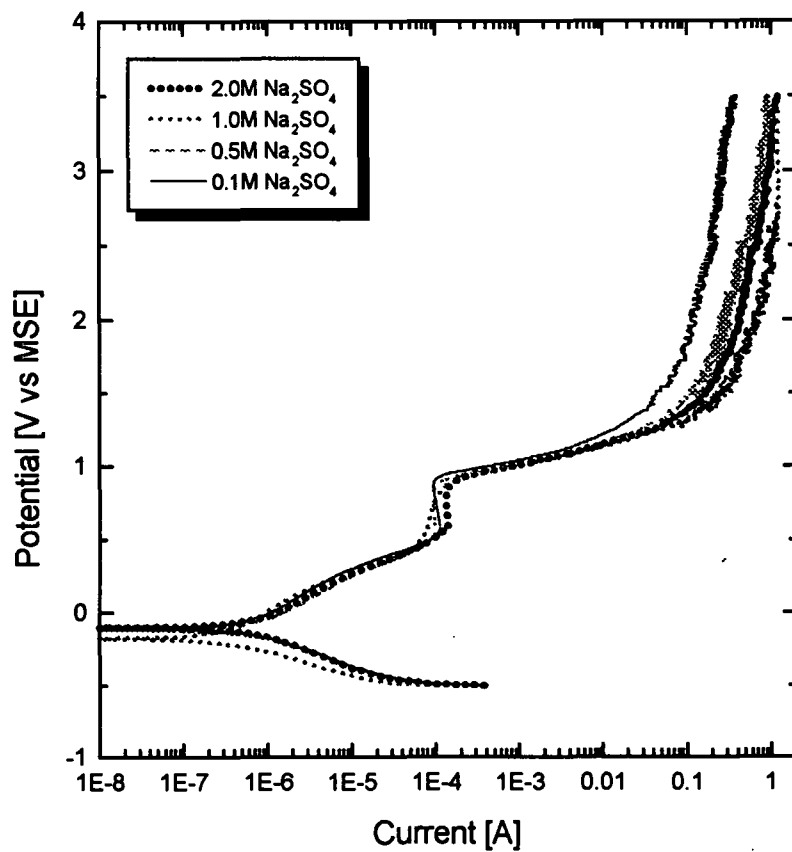


Fig. 3.2.1.7. Effect of Concentration on Potentiodynamic Polarization Plot of 304 SS in Na₂SO₄ Solution. Scan Rate = 5mV/s

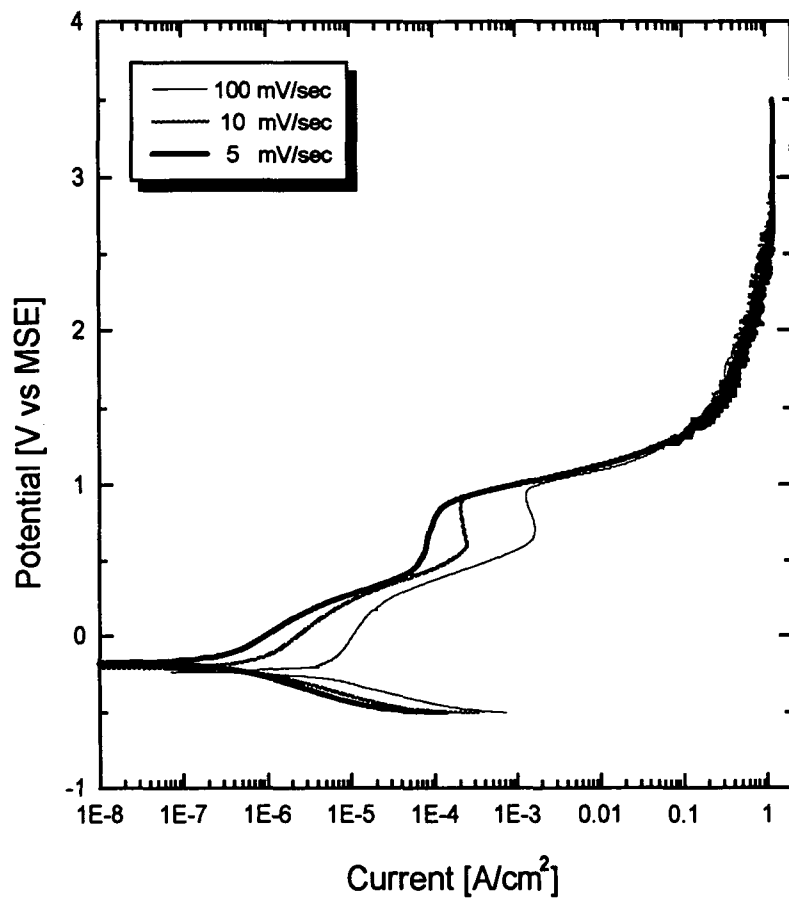


Fig. 3.2.1.8. Effect of Scan Rate on Potentiodynamic Polarization Plot of 304 SS in 1M Na₂SO₄ Solution.

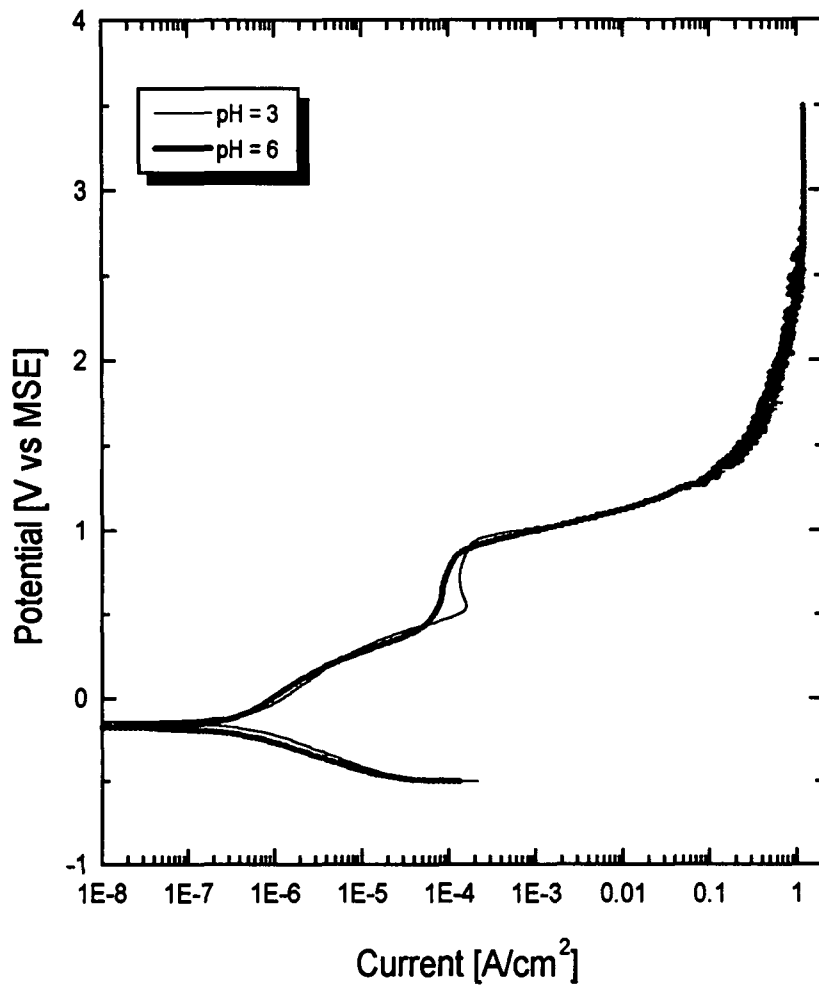


Fig. 3.2.1.9. Effect of pH on Potentiodynamic Polarization Plot of 304 SS in 1M Na₂SO₄ Solution. Scan Rate = 5mV/s

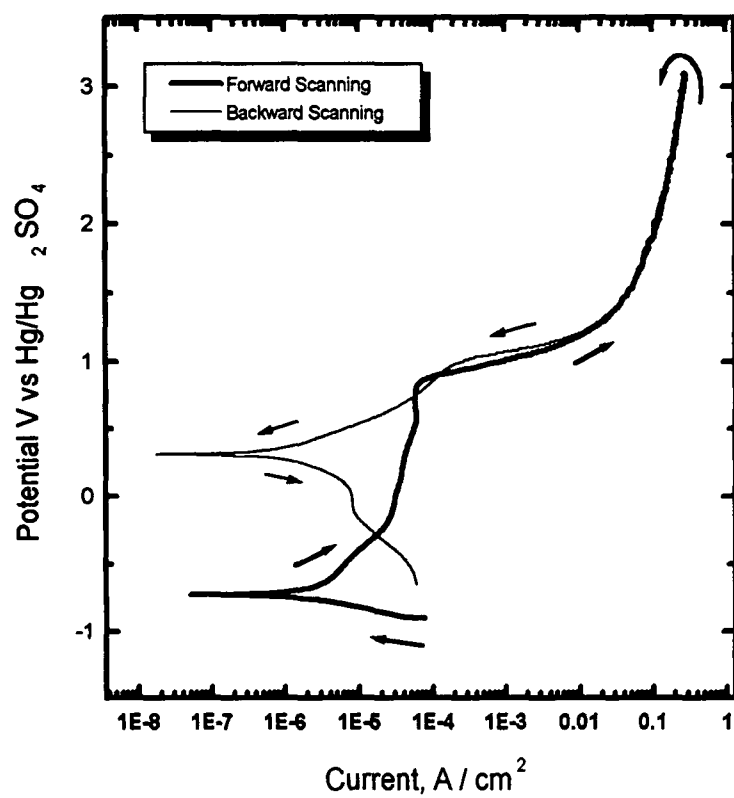


Fig. 3.2.1.10. Cyclic Potentiodynamic Polarization Curve for 304 SS in Na₂SO₄ Solution. Scan Rate = 10mV/s

Fig. 3.2.1.10은 1 M Na_2SO_4 용액에서 304 스테인레스강의 cyclic potentiodynamic polarization curve를 얻은 것이다. Open circuit potential 은 -0.73 V 였고 active 영역 없이 0.95 V 까지 passive 영역을 이루고 있으며 passivation 전류는 $40 \sim 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도였으며, 0.95 V 이상에서는 급격히 전류가 증가하여 transpassive 영역을 이루고 있다. 그리고 3 V에서 전위를 반대방향으로 scanning 시켰는데 transpassive 영역에서 순방향전류와 거의 일치하여 전극에서 pitting 등의 국부부식이 일어나지 않고 있음을 알 수 있다. 역방향 scanning 의 경우 passive 영역에서 anodic/cathodic curve 가 형성된 것은 순방향 scanning 중에 형성된 잔여 passive layer의 환원에 기인된다.

Fig. 3.2.1.11 은 탄소강에 대한 그림이다. 경향은 스테인레스강의 경우와 유사하나 open circuit potential이 -0.97 V 였고, active 영역이 존재하여 -0.56 V 근처에서 최대전류가 $0.4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 정도였다. 그리고 -0.4 V에서 0.95 V 까지는 passive 영역을 이루고 있으며 passivation 전류는 약 $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도 였다. 역방향 전류는 탄소강의 경우도 순방향전류보다 항상 작아서 pitting의 가능성은 없는 것으로 사료된다.

(라) 중성 전해질에서 금속 용해특성

Fig. 3.2.1.12는 1 M Na_2SO_4 용액에서 탄소강과 304 스테인레스강의 전류변화에 따른 무게감량을 나타낸다. 이때 전류밀도는 $0.1 \sim 0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ 내에서 galvanostatic 방법으로 수행하였으며 시간을 조절하여 총 흐른 전하량이 900 coulomb 이 되도록 하였다. 탄소강보다 304 스테인레스강의 용해율이 전류밀도에 따라서 3 ~ 8 배 컸다. 그러므로 이 용액을 전해질로 사용한 전해제염의 경우 스테인레스강의 제염이 보다 용이할 것으로 보인다.

Fig. 3.2.1.12에서와 같이 $0.1 \sim 0.5 \text{ A}/\text{cm}^2$ 의 전류가 영역에서 탄소강의 용해율이 304 스테인레스강보다 작은 이유는 Fig. 3.2.1.10 및 11에서와 같이

이 전류의 범위가 transpassive 영역에 속하기 때문에 이 영역에서 각 표면의 보호막 특성이나 산소발생의 정도가 서로 다르기 때문일 것이다.

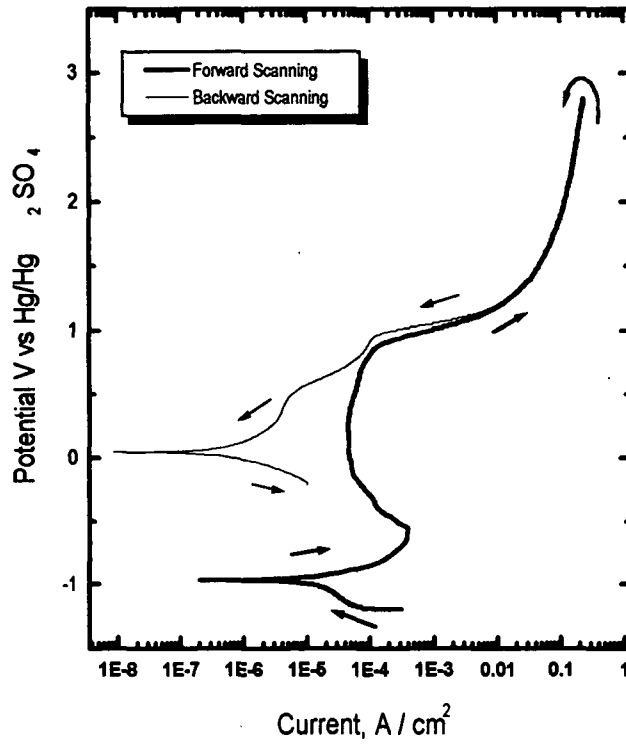


Fig. 3.2.1.11. Cyclic Potentiodynamic Polarization Curve for CS in 1M Na₂SO₄ Solution. Scan Rate = 10mV/s

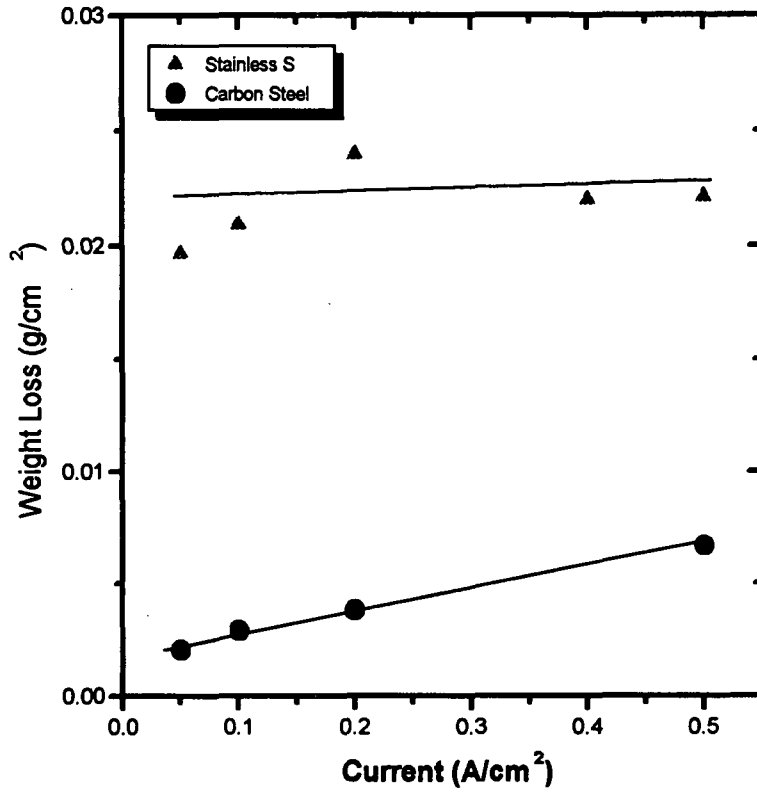


Fig. 3.2.1.12. Weight Loss vs Current Density Plot of SS and CS in 1M Mn_2SO_4 Solution. Total Charge = 900C

Fig. 3.2.1.13은 특성비교를 위해 황산용액에서 구한 전류변화에 대한 무게감량을 나타낸다. 중성용액과는 다르게 전류밀도가 0.2 A/cm^2 이하인 경우는 탄소강의 용해율이 스테인레스강의 용해율보다 3 배정도 크고 0.3 A/cm^2 이상인 경우는 스테인레스강의 용해율이 컸다. Fig. 3.2.1.14는 이 원인을 알아보기 위해 1 N 황산용액에서 얻은 탄소강의 anodic polarization curve를 나타낸다. 약 0 V 근처까지 active 영역을 이루고 있고 전류밀도도 매우 커서 최대 0.45 A/cm^2 까지 흐르고 있다. 즉 galvanostatic current 가 0.4 A/cm^2 이하에서는 active dissolution이 이루어지고 그 이상에서는 transpassive dissolution이 이루어질 수 있음을 보여준다. 그러나 스테인레스강의 경우는 황산용액에서도 active current 가 매우 적어서 anodic polarization curve의 형태가 Fig. 3.2.1.10의 순방향전류와 거의 유사하였다. 즉 스테인레스강의 경우는 황산전해질이나 Na_2SO_4 용액에서 모두 transpassive dissolution이 일어나 전류밀도의 변화에도 불구하고 재료의 용해율 변화가 크지 않지만, 탄소강의 경우는 황산용액에서 낮은 전류가 흐르는 경우 active dissolution이 이루어져 재료의 무게감량이 크고 높은 전류밀도인 경우는 transpassive dissolution이 일어나 동일한 전하량을 흘려주어도 무게감량이 매우 작은 것이다.

Fig. 3.2.1.15는 이 현상을 관찰하기 위해서 황산용액에서 전류밀도가 각각 $0.2, 0.3$ 및 0.4 A/cm^2 인 galvanostatic 실험에서 얻은 시간에 대한 전극전위의 변화를 나타낸다. 즉 0.2 A/cm^2 에서는 처음부터 active dissolution이 이루어지고 있으나 0.3 A/cm^2 의 경우 초기에는 active dissolution이 이루어지고 있으나 약 400 초 후에는 transpassive dissolution이 일어나고 있음을 보여주고 있다. 또한 0.4 A/cm^2 의 경우는 더 빨리 transpassive dissolution 으로 전이되어 Fig. 3.2.1.13의 0.3 및 0.4 A/cm^2 에서 무게감량이 현저히 감소함을 알 수 있다.

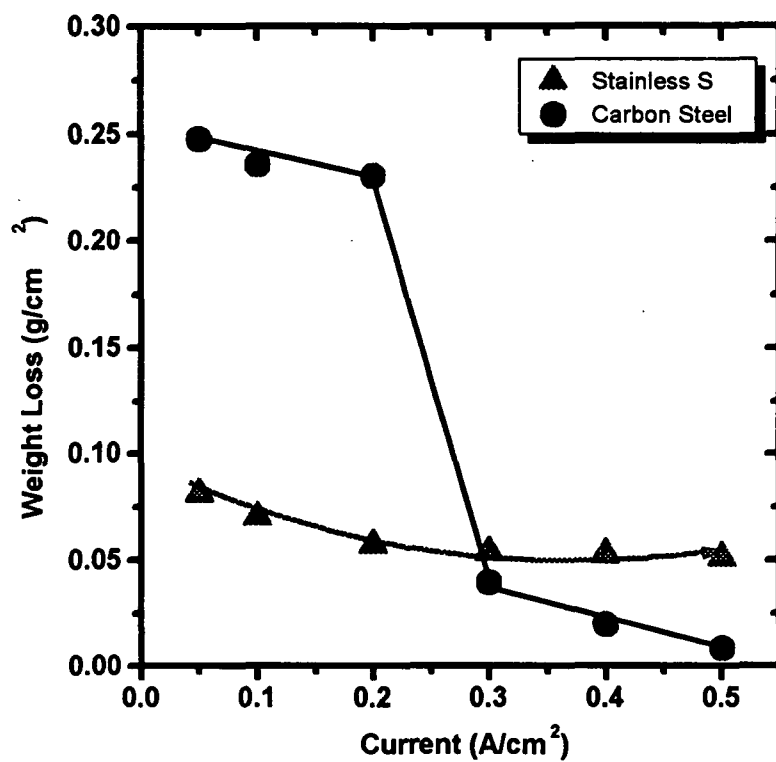


Fig. 3.2.1.13. Weight Loss vs Current Density Plot for 304 SS and CS in 1M H₂SO₄ Solution. Total Charge = 900C

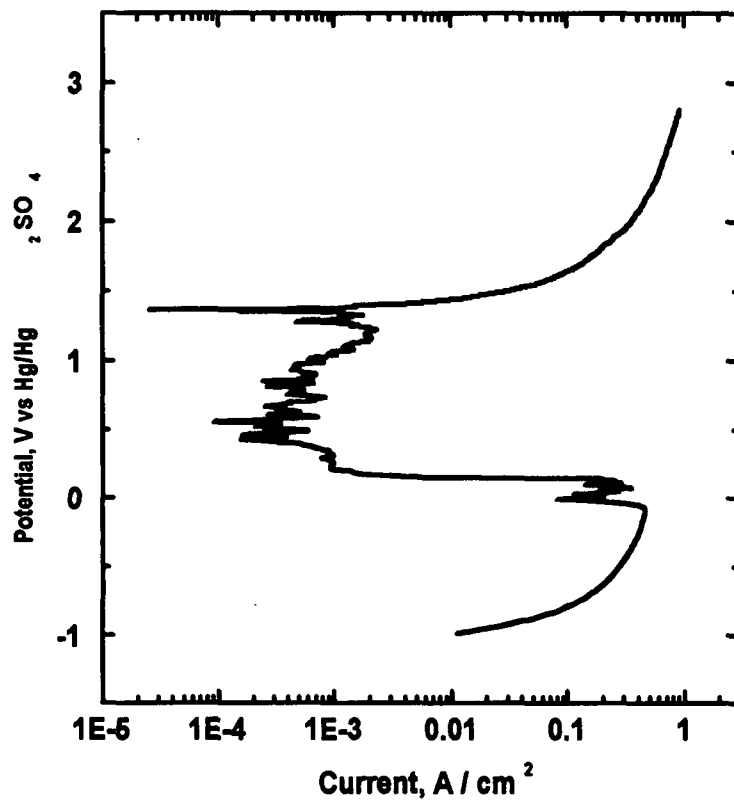


Fig. 3.2.1.14. Potentiodynamic Polarization Plot for CS in 1M H₂SO₄

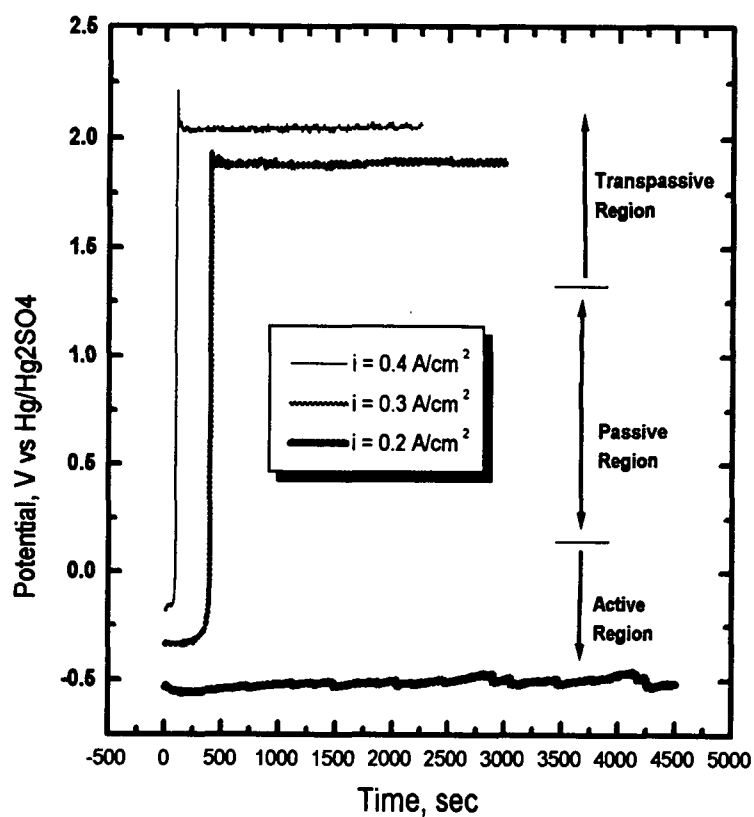


Fig. 3.2.1.15. Gavanostatic Curve for CS in 1M Na₂SO₄ Showing the Potential Shift from Active to Passive Region in Case of 0.3 and 0.4A/cm²

(5) 결 문

금속폐기물 재활용제염에 많이 사용되는 황산, 인산 및 황산염 전해질 용액에서 탄소강과 304 스테인레스강의 용해특성을 cyclic potential-dynamic polarization 방법, galvanostatic 방법 및 무게감량측정을 통해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 1 M Na_2SO_4 용액의 경우 탄소강 및 스테인레스강 모두 $0.1 \sim 0.5 \text{ A/cm}^2$ 의 전류밀도에서 transpassive 용해가 효과적이었고 이 범위에서 탄소강의 무게감량이 보다 스테인레스강의 무게감량이 3 ~ 8 배 큰 것으로 나타났다.
- ② 산성 전해질 용액에서는 중성용액과 다르게 탄소강의 경우 0.2 A/cm^2 이하의 active dissolution이 효과적이었고, 스테인레스강의 경우 0.3 A/cm^2 이상의 transpassive dissolution이 효과적이었다.
- ③ 전해제염 후 2 차 폐기물 발생량을 크게 줄이기 위해 선정된 중성전해질 Na_2SO_4 용액을 사용할 경우 기존의 강산 전해질과는 달리 pitting 등의 국부부식이 없어 제염후 재오염 현상을 방지할 수 있을 것으로 사료된다.

나. 화학제염 공정

(1) 서 문

지금까지 저농도 화학제염기술이 많이 개발되었으며, 가동중인 원자력 발전소의 검사 및 유지보수 작업시 작업자의 방사능 피폭저감을 위하여 전세계적으로 적용되어 왔다. 그러나 이러한 기술들은 대부분 가동중인 발전소에 적용하기 위한 기술로써, 방사성 금속폐기물의 재활용을 위한 표면제염에는 적합하지 않다. 왜냐하면 가동중인 발전소에 적용하기 위한 제염기술에서 가장 중요한 요소는 제염중 구조재료의 건전성으로써 재료의 부식을 극소화시켜야 한다. 이 요소가 제염계수를 높이는 것보다 중요하게 작용한다. 그러나 방사성 금속폐기물 재활용을 위한 표면제염기술에서는 제염속도가 빠르고 제염계수가 커야함이 최우선 조건이고, 불규칙한 형태의 금속폐기물을 효과적으로 제염할 수 있을 것, 2차 폐기물을 최소화할 것 등이 차후의 문제점이다. 즉 가능한 한 구속 혹은 무구속 방출기준을 만족할 수 있도록 백그라운드 준위까지 제염하므로써, 제염의 경제성을 높이고 폐기물 재활용시 환경 및 인체에 주는 영향을 최소화해야 하기 때문이다.

전 절의 기술현황분석에 나타난 바와 같이 산화-환원제염이 이 목적에 적당한 침수제염으로 평가되었다[3.2.1.8]. 이 기술은 금속이온쌍의 산화환원력을 이용하는 방법으로 SC(Sulfuric acid - Cerium)제염 공정이 효과적인 것으로 알려져 있다. SC제염공정은 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화력과 황산의 산용해능을 이용하는 공정이기 때문에 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원특성은 제염효율이나 Ce^{3+} 이온을 Ce^{4+} 이온으로 재생시키는 데 큰 영향을 준다.

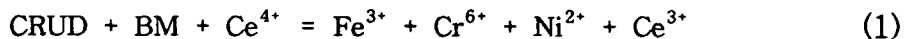
그러므로 본 연구에서는 Dual-cylindrical 전해셀의 제작하여, 백금 및 탄소 전극을 이용한 cyclic voltammetry 실험을 통하여 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원 특성을 조사하고 실험실 규모의 hot 제염실증 등을 수행하고자 한다.

(2) 이론적 배경

(가) 제염원리

산화환원제염의 기원은 비등하는 질산용액 중에서 사용후 핵연료를 용해시킬 때 산화가가 높은 금속이온을 첨가시킨 효과에 대한 연구에서 찾을 수 있다. 산화가가 높은 금속이온으로써 Ce^{4+} 이온이 선택되었고, 질산용액보다 황산에서 Ce^{4+} 이온의 안정성이 크다는 것이 입증되어 황산이 많이 사용된다[3.2.1.8 ~ 12].

Fig. 3.2.1.16 은 제염중에 용해되는 주요 금속원소들인 Fe, Cr, Ni 및 SC 제염제를 비롯한 몇 가지 제염제에 대한 potential-pH 평형도이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 SC 제염용액은 모든 금속원소들이 이온상태 즉 용해성물질로 존재하며 다음과 같이 CRUD 및 모재 금속의 용해식을 표시할 수 있다.



제염중에 환원된 Ce^{3+} 이온은 재생조에서 산화되어 Ce^{4+} 이온으로 되는데 Fig. 3.2.1.17 에 제염 및 Ce^{4+} 이온의 재생원리를 나타내었다. 이와 같이 제염제가 계속 재생되어 반복 사용됨으로써 제염효과의 증진은 물론 제염 폐기물을 최소화시킬 수 있는 것이다.

(나) Cyclic Voltammetry

SC 제염법은 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원 특성을 활용하는 제염 공정이기 때문에 이 이온쌍의 산화환원 특성을 파악하는 것이 매우 중요하다. 이것은 초기에 Ce^{3+} 이온으로부터 Ce^{4+} 이온을 제조하는 공정이나 혹은 제염공정 중에 Ce^{3+} 이온을 Ce^{4+} 이온으로 재생시키는 공정에 매우 중요하기 때문이다. 그런데 전극반응의 특성이나 메카니즘을 밝히기 위하여 여러 가지 전기화학적 방법들이 사용될 수 있으나 그 중에서 특히 cyclic voltammetry 법은 방법이 간편하고 결과를 얻기가 신속할 뿐더러 해석이 용이하다. 전위주사를 고속으로 하면 보통으로는 볼 수 없는 빠른 전극과정을

볼 수 있어서 전극반응에 대하여 더욱 유용한 정보를 얻을 수 있다.

가역성에 따른 전극반응속도의 구분은 가역반응, 비가역반응 및 유사가역 반응으로 나눌 수 있다. 가역반응이란 어느 산화환원쌍의 환원 및 산화반응이 모두 매우 빨라서 실험적으로 그 속도를 측정할 수 없는 경우이다. 가역 반응에 대한 판단기준은 $i_{p,a} / i_{p,c} = 1$ 이다. 여기서 $i_{p,c}$ 및 $i_{p,a}$ 는 각각 환원피크전류 및 산화피크전류이다. 또한 반파전위, $E_{1/2}$ 은 $E_{p,c}$ 와 $E_{p,a}$ 의 중 간에 위치한다.

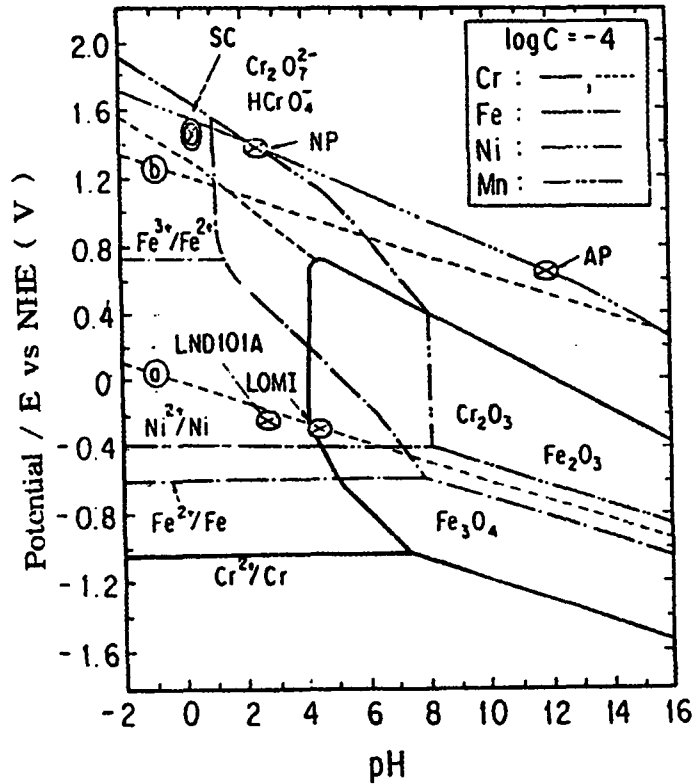


Fig. 3.2.1.16. Potential-pH Equilibrium Diagram for Metal-Water and Typical Decontamination Reagents at 25°C.

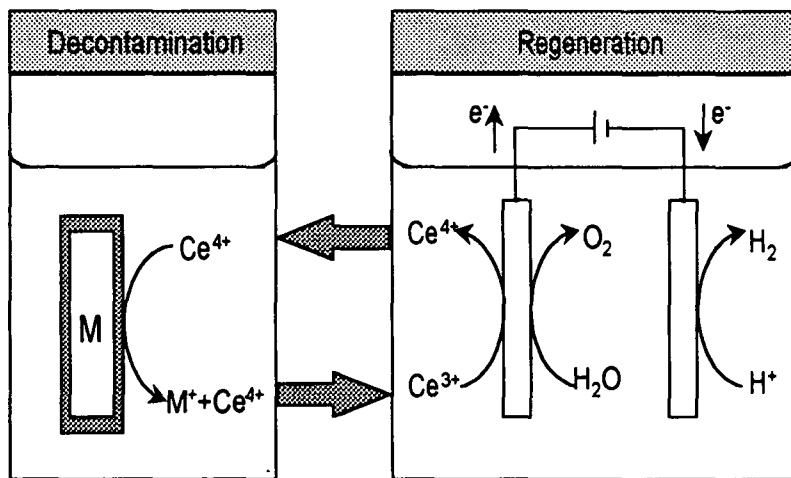


Fig. 3.2.1.17. Decontamination Principle of the SC Decontamination System

그리고 피크전류(i_p)와 주사속도 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립한다 [3.2.1.13].

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (2)$$

여기서 i_p 는 피크전류(ampere), A 는 전극면적(cm^2), D_0 는 확산계수 (cm^2/sec), C_0 는 농도(mole/cm^3), v 는 주사속도(V/sec)이다.

비가역반응은 전극반응속도가 매우 느려서 원하는 반응을 일으키기 위하여 큰 과전압을 필요로 하는 경우이다. 이에 대한 반응식은 다음과 같이 한 쪽으로만 반응이 진행되는 반응식, $A + e \rightarrow B$ 로 쓸 수 있다. 비가역반응은 역의 피크가 전혀 나타나지 않으며 $E_p - E_{p/2} = 44.7/\alpha n_a$ (mV) 인 관계를 나타낸다. 여기서 E_p 는 피크전위, $E_{p/2}$ 는 $(i_p)/2$ 인 점의 전위, α 는 전이계수 (transfer coefficient), 및 n_a 는 전하 이동단계에 참여하는 전자수이다. 또한 비가역반응의 경우 피크전류(i_p)와 전위주사속도 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$i_p = 2.958 \cdot 10^5 n (\alpha n_a)^{1/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (3-3)$$

여기서 i_p 는 피크전류(ampere), n 은 전체반응의 전자수, α 는 전이계수, n_a 는 속도결정 단계에 참여하는 전자수, A 는 전극면적(cm^2), D 는 확산계수(cm^2/sec), C_0 는 농도(mole/cm^3), V 는 주사속도(V/sec)이다.

유사가역반응은 가역반응과 비가역반응의 중간인 범위의 전극반응속도인 경우를 말하는데 Matsuda 와 Ayade는 순환전압전류법에서 유사가역반응의 k° 가 $2 \cdot 10^{-5} v^{1/2} \leq k^\circ \leq 0.3 v^{1/2}$ 인 범위인 것으로 정의하였다. 유사가역반응에 대한 순환전압전류 그래프의 특징은 주사속도의 증가에 따라 피크전위차이, $\Delta E_p = |E_{p,c} - E_{p,a}|$ 가 커진다는 것이다. Nicholson 은 유사가역반응의 경우 주사속도의 증가에 따라 순환전압전류 그래프의 환원피크와 산화피크의 차이, E_p 로 부터 전극반응의 속도를 구하는 방법을 발표하였다. 즉 그들은 변수 $\psi = \gamma k_s / (\alpha a D_0)^{1/2}$ 에 따른 ΔE_p 를 구하였다.

여기에서 $\gamma = (D_O/D_R)^{1/2}$ 이고, K_s 는 불균일속도상수 (heterogeneous rate constant), D_O 와 D_R 은 산화제 및 환원제의 확산계수, $a = nFv/RT$ 로 서 v 는 주사속도이다.

(3) 실험장치 및 방법

Ce^{4+} / Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원 특성조사를 위한 실험장치는 Bio-analytical System 사 제품 BAS100B/W 를 사용하였다. Fig. 3.2.1.18 은 BAS 100B/W 의 흐름도를 나타낸 것이다. 여기서 셀 부분은 dual-cylindrical 형태의 전해셀을 제작하였는데, 양극반응과 음극반응이 혼합되어 영향을 받지 않도록 직경 30cm 의 vycor glass 관을 이용하여 셀을 분리하였다. Working Electrode 는 백금 및 탄소전극을 사용하였는데, BAS MF-2013 Platinum Voltammetry Electrode (1.6 mm^Φ) 와 BAS MF-2012 Glassy Carbon Voltammetry Electrode (1.6 mm^Φ) 를 각각 사용하였다. Reference Electrode 는 Hg/Hg₂SO₄, H₂SO₄(0.5M) 를 사용하였으며, 본 절에서는 특별한 언급이 없으면 이 전극에 대한 전위값을 나타내는 것이다. Counter Electrode 는 Vycor glass 관으로 된 양극셀내에 설치하였는데, 백금선을 사용하였다. 시약은 Ultrapure Water System 사 제품 Nanopure MD4744 로 정제된 물(저항이 18 M Ω -cm 이상인 초순수)을 사용하여 제조하였다. 세륨 이온은 Aldrich 사 제품으로 순도 99.999% 인 Ce₂(SO₄)₃ · 8H₂O 를 사용하였고 지지전해질은 Junsei Chemical 제품 H₂SO₄ 를 사용하였다.

실험방법은 0.25 M H₂SO₄ 용액에 Ce³⁺ 이온을 0 ~ 5 mM 정도 용해시킨 후 고순도 N₂ 가스를 통과시켜 용존산소를 제거한 후 cyclic voltammetry 방법으로 실험하였다. 실험전 백금 및 탄소전극은 황산용액에서 전처리하여 깨끗이 한 후 실험하였다. 전극전위제어는 BAS100 software 를 이용하여 PC 로 제어하였으며 수소가 현저히 발생하기 직전에서 산소가 현저히 발생되기 직전까지 전위를 주사시켰다. 주사속도는 5 mV/sec 에서 400 mV/sec 영역에서 실험하였다.

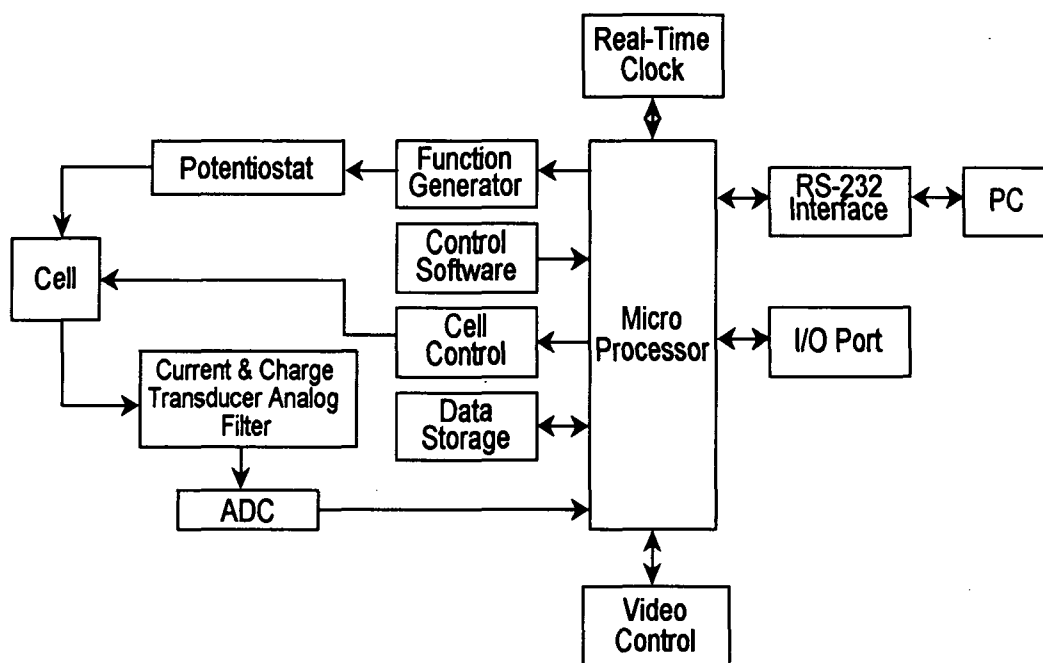


Fig. 3.2.1.18. Block Diagram of the Experimental Apparatus for Cyclic Voltammetry

(4) 결과 및 고찰

(가) 황산용액에서 cyclic voltammogram

Fig.3.2.1.19 는 0.25 M 황산용액 중의 백금전극에서 얻은 cyclic voltammogram 들이다. 이 그림에서 y 축의 양의 방향전류는 환원전류를, 음의 방향전류는 산화전류를 나타낸다. Hc 피크는 전극 표면에 수소가 흡착되는 것을 나타내는 피크이고, Ha 피크는 흡착된 수소의 산화피크이다. Oa 피크는 전극표면에 산소의 흡착 및 백금산화막이 형성되는 것을 나타내며 Oc 피크는 이들이 환원되는 피크이다. 이 그림에서 각 피크들의 크기나 위치 모양 등이 문헌에 나타난 것과 동일한 특성을 보이는 것은 시편의 전처리가 잘 되었으며 전해질의 순도가 매우 높은 것을 알 수 있다. 그러므로 다른 조건의 실험에서도 동일한 전처리를 하여 본 실험을 수행하였다[3.2.1.13].

(나) Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원 특성조사

Fig.3.2.1.20 은 0.25 M 황산에 Ce^{3+} 이온 5 mM 을 첨가한 용액에서 얻은 cyclic voltammogram 을 Fig.3-19 의 그림과 함께 나타낸 것이다. Fig.3.2.1.20(a) 는 100 mV/sec Fig.3.2.1.20(b) 는 5 mV/sec 의 주사속도에서 얻은 결과이다. 주사속도가 100 mV/sec의 경우 Ce^{3+} 이온의 산화피크는 900 mV 근처에서 형성되었고 Ce^{4+} 이온의 환원피크는 약 650 mV 근처에서 생겼다. 1,000 mV 이상에서는 bulk oxygen evolution 이 현저하게 발생되나 그 이하에서는 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원전류의 측정에 큰 영향은 주지 않는다. 단 Ce^{4+} 이온의 환원전류 측정시 백그라운드 전류측정이 어려운 점은 있다. Fig.3.2.1.20(b) 는 5 mV/sec 의 느린 주사속도에서 얻은 결과이다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 주사속도가 느릴수록 Ha, Hc 및 Oc 피크의 크기는 주 반응 피크인 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원 피크의 크기에 비해

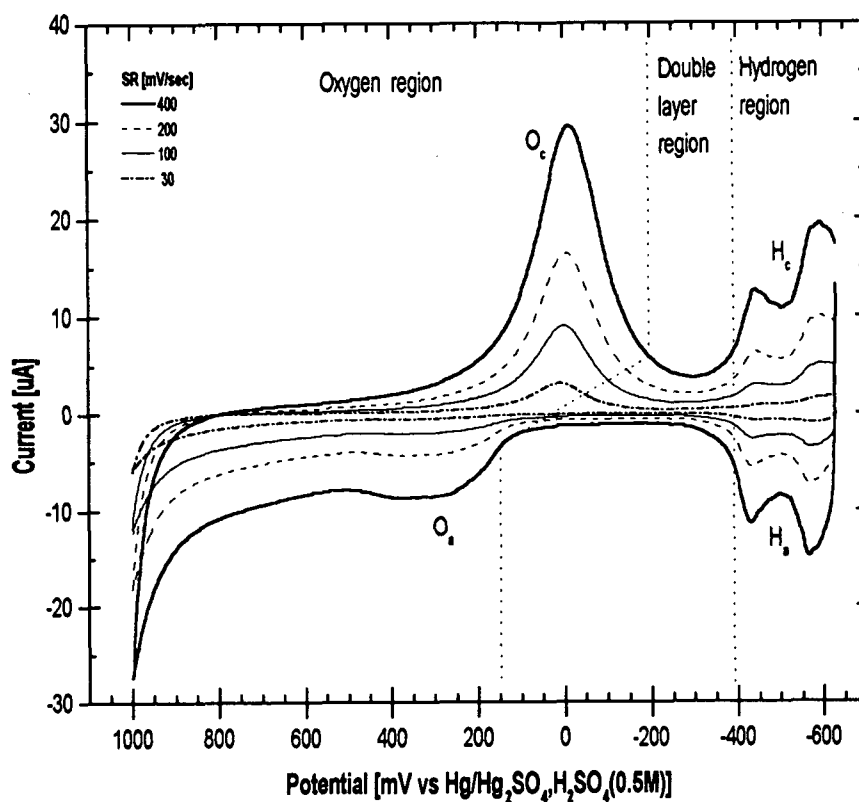


Fig. 3.2.1.19. Cyclic Voltammograms on Pt Electrode in H_2SO_4 Solution at Various Scan Rates. Electrode = $\text{Pt}(0.02\text{cm}^2)$

상대적으로 많이 감소하여 피크전위 및 피크전류측정이 용이하였다.

Fig. 3.2.1.21은 같은 용액에서 전위의 주사속도를 변화시키며 얻은 cyclic voltammogram 들이다. 주사속도가 증가할수록 Oa 피크 즉 산소의 흡착 및 백금산화막 형성에 의한 전류가 증가하여 이에 대한 보정이 요구된다. 즉 주 피크전류의 값을 결정하기 위하여 백그라운드 전류를 빼주어야 하는 데, 이 방법으로써 tailed curve 를 이용하는 것이 적당하다. 즉 피크전위 이전의 250 mV 근처에서 50 mV 간격의 두 점을 연결하여 이 선의 연장선을 피크전위까지 그어서 이 값을 백그라운드 전류 값으로 잡았다. Fig.3.2.1.22 에 i_p , E_p , $i_{p/2}$ 및 $E_{p/2}$ 를 구하는 방법을 나타내었다. Fig.3.2.1.23 은 이와 같은 방법으로 피크전류값을 전위의 주사속도 및 Ce^{3+} 농도에 따라 그린 그래프이다. 피크전류는 Ce^{3+} 농도 및 주사속도의 제곱근에 비례하여 피크전류에 대한 이론식인 (3) 식과 잘 맞는다. 여기서 $n = n_a = 1$ 을 가정하면 피크전류가 측정되었으므로 미지수는 β 와 D_R 뿐이다. 그러므로 Ce^{3+} 이온의 전달계수 β 를 구하면 이 이온의 확산계수 D_R 을 구할 수 있다.

Fig. 3.2.1.24 는 5 mV/sec 에서 Ce^{3+} 이온의 농도변화에 따라 구한 cyclic voltammogram 들이다. 농도변화에 따른 Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화 환원전류의 변화를 용이하게 측정할 수 있다. 그런데 피크전류에 대한 이론식 (3) 는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$i_p = 0.227nFA C^* k^0 e^{((1-a)n_a F/RT)(E_p - E^{\circ'})} \quad (4)$$

그러므로 $\ln(i_p)$ 대 $(E_p - E^{\circ'})$ 의 그래프에서

$$Slope = \frac{(1-a)n_a F}{RT} = \frac{\beta n_a F}{RT} \quad (5)$$

$$Intercept = \ln(0.227nFA C^* k^0) \quad (6)$$

가 된다. 그러므로 이 그래프의 기울기로부터 β 값을 구할 수 있으며 y

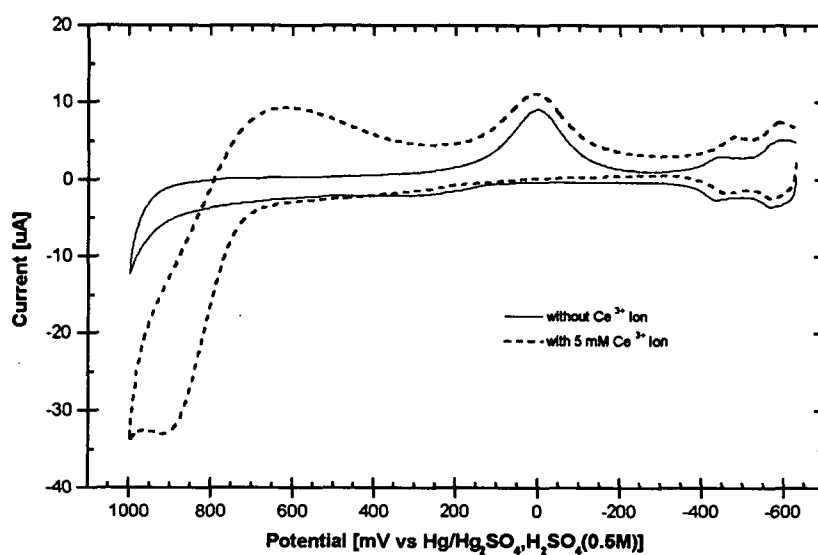


Fig. 3.2.1.20(a). Cyclic Voltammograms on Pt Electrode in 0.25M H₂SO₄ Solution with and without 5mM Ce³⁺ Ion.

Scan Rate = 10mV/s; Electrode = Pt(0.02cm²) ; 20°C

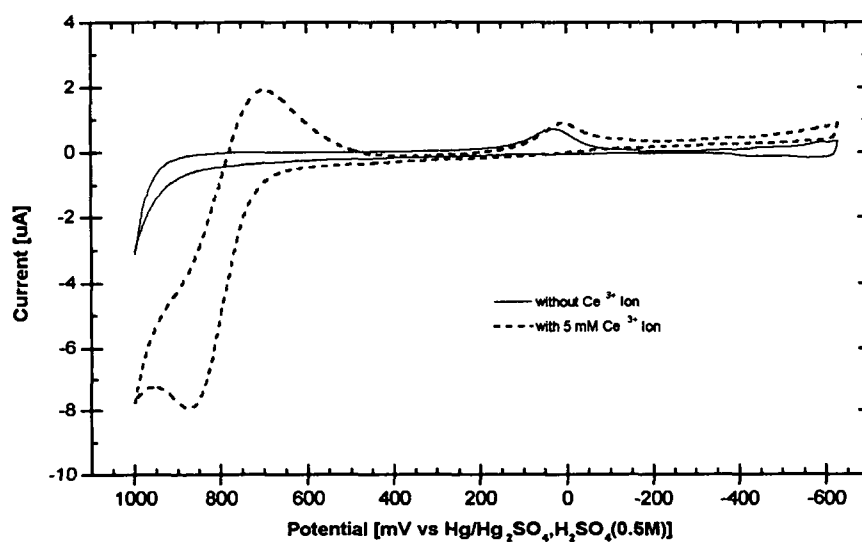


Fig. 3.2.1.20(b). Cyclic Voltammograms on Pt Electrode in 0.25M H₂SO₄ Solution with and without 5mM Ce³⁺ Ion.

Scan Rate = 5mV/s; Electrode = Pt(0.02cm²) ; 20°C

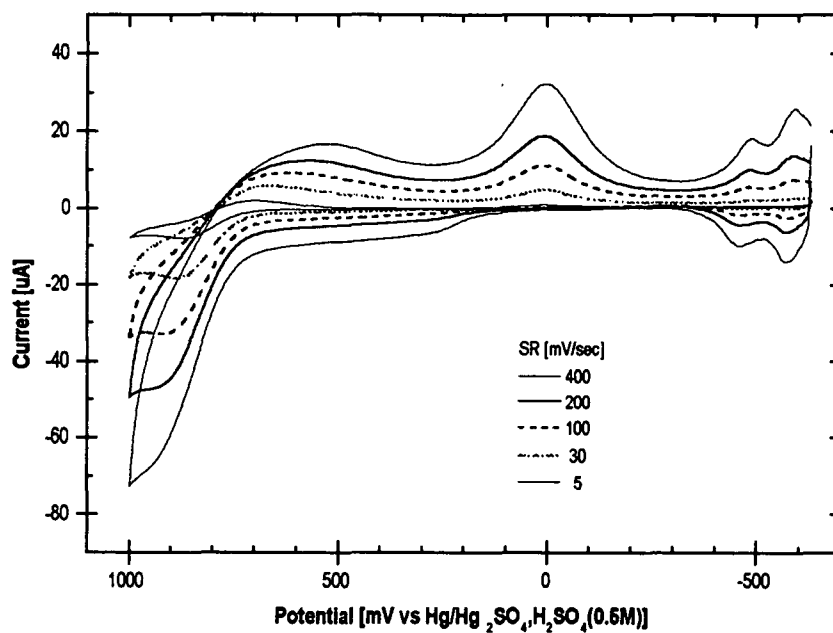


Fig. 3.2.1.21. Cyclic Voltammograms of Ce³⁺ Ion in 0.25M H₂SO₄ Solution at Various Scan Rate. [Ce³⁺] = 5mM ; Electrode = Pt(0.02cm²) ; 20°C

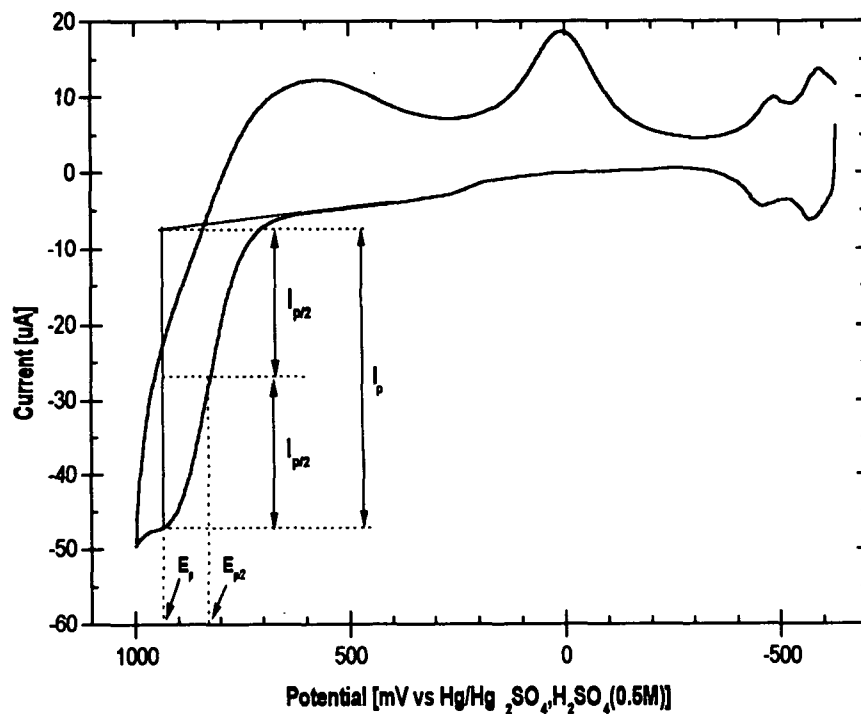


Fig. 3.2.1.22. Determination of Peak Current by Tailed Curve

축의 절편으로부터 $k^{o'}$ 을 구할 수 있다. 그래서 Table 3.2.1.2 는 농도변화 및 주사속도 변화에 대해 얻은 cyclic voltammogram 들의 i_p 및 ΔE ($=E_p - E^{o'}$) 의 값을 수록한 표이다. 여기서 $E^{o'} = 0.76$ V 의 값을 이용하였다. Fig. 3.2.1.25는 이 데이터를 이용하여 그린 $\ln(i_p)$ 대 $(E_p - E^{o'})$ 의 그래프인데 데이터 분산의 상관관계에서 직선의 값을 구할 수 있었고 이 직선의 기울기 및 y 축 절편값은 각각 28.13 및 -15.22 였다. Ce^{4+}/Ce^{3+} 이온쌍의 산화환원반응에 참여하는 전자수는 1 이므로 $n_a=1$ 이라 가정하고 실험을 20°C 에서 수행하였으므로 T 값 및 R, F 등의 상수값을 대입하면 직선의 기울기에서 Ce^{3+} 이온의 전달계수 β 즉 $(1-\alpha)$ 의 값을 구할 수 있다. 또한 Fig. 3.2.1.22 와 같은 방법으로 구한 E_p 및 $E_{p/2}$ 간의 이론식은 다음과 같다.

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1.875RT}{(1-\alpha)n_aF} \quad (7)$$

그러므로 Fig. 3.2.1.24 에서 얻은 E_p 및 $E_{p/2}$ 값을 위식에 대입하여서도 β 값을 얻을 수 있다. 이와 같이 몇 가지 방법으로 구한 β 값은 (0.63 ± 0.05) 였다. 또한 Fig. 3.2.1.25 의 절편값 -15.22 로부터 $k^{o'}$ 값을 구할 수 있는데 $(2.53 \pm 1.33) * 10^{-4}$ 값을 얻었다. 이 값은 R. A. Bonewtz 등이 Au 전극에서 구한 $4 * 10^{-4}$ 값과 근사한 값을 갖는다[3.2.1.14]. 전달계수의 값이 구해졌으므로 피크전류와 주사속도의 관계식으로부터 Ce^{3+} 이온의 확산계수 D 값을 구할 수 있는데 그 값은 다음과 같았다.

$$D = (2.09 \pm 0.49) * 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

이상과 같이 백금전극에서 Ce^{3+} 이온의 산화반응에 대한 반응상수로서 전달계수 $\beta (=1-\alpha)$, 불균일속도상수 $k^{o'}$ 그리고 확산계수 D 등의 값을 구하였으므로 SC 제염제의 주성분인 Ce^{4+} 이온의 제조 및 재생특성 등을 예측하는데 중요한 자료로 활용될 수 있을 것이다.

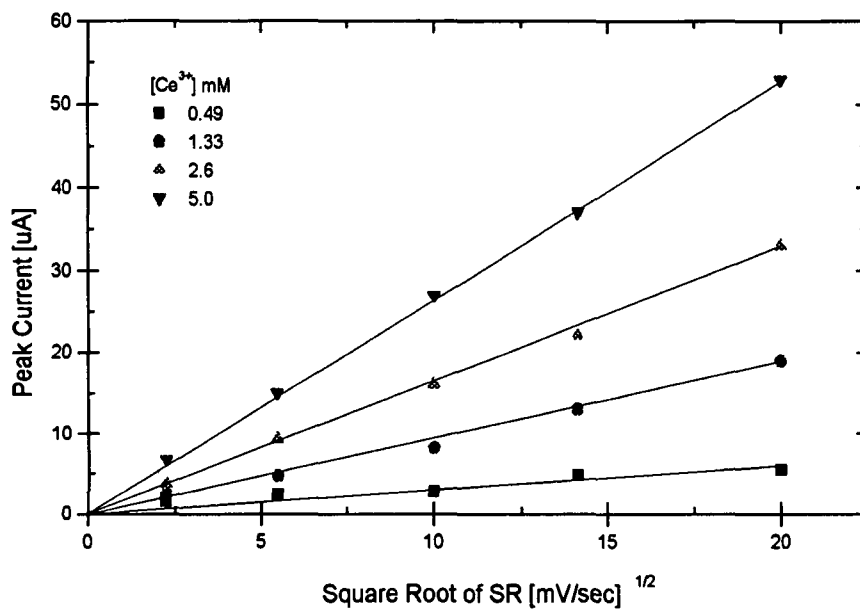


Fig. 3.2.1.23. Plot of Peak Current vs Scan Rate

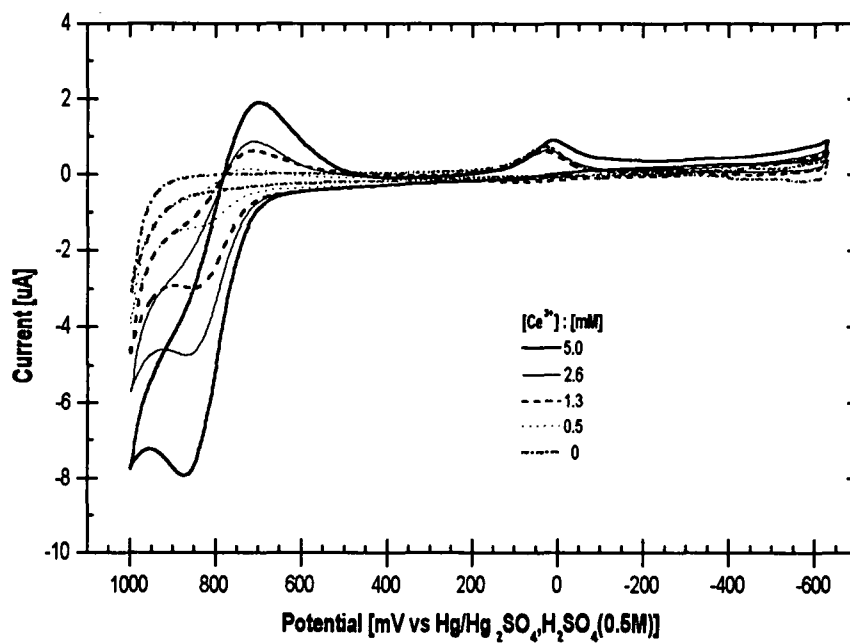


Fig. 3.2.1.24. Cyclic Voltammograms of Ce³⁺ Ion in 0.25M H₂SO₄ Solution at Various Concentration of Ce³⁺. SR=5mV/s; Electrode = Pt(0.02cm²); 20 °C

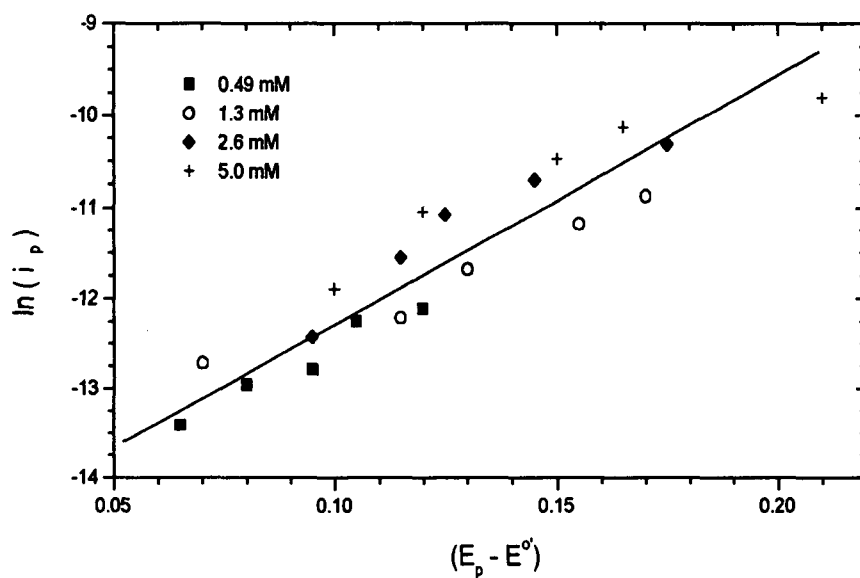


Fig. 3.2.1.25. Plot of $\ln(i_p)$ vs $(E_p - E^0)$

Fig.3.2.1.26은 탄소전극에서 주사속도 100 mV/sec 로 Ce^{3+} 이온 농도별로 얻은 cyclic voltammogram 이다. 탄소전극에서는 약 800 mV 이상에서 Ce^{3+} 이온의 산화전류가 급격히 증가하나 피크는 형성되지 않았다. 그러므로 탄소전극을 이용한 실험자료에서는 피크전류 및 피크전위 등에 의한 반응특성연구는 어렵고 단지 일정 전위에서 얻은 전류값을 이용하여 Ce^{3+} 이온의 확인은 가능할 것이다.

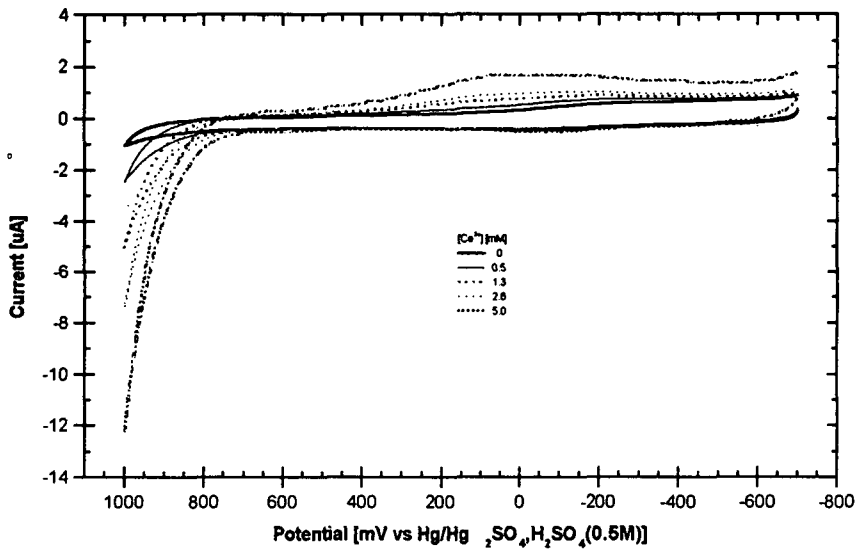


Fig. 3.2.1.26. Cyclic Voltammograms on GC Electrode in H_2SO_4 Solution at Various Concentration of Ce^{3+} . SR = 0.07 cm^2 ; $20\text{ }^\circ\text{C}$

(5) 결 문

산화환원 제염기술의 기초연구로써 SC (Sulfuric acid - Cerium) 제염에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

① Ce^{3+}/Ce^{4+} 이온쌍의 산화환원 특성조사를 위한 전해셀을 이중 실린더 형태로 설계 제작하였다. 이 셀을 이용하여 황산용액중의 백금전극에서 cyclic voltammogram을 얻은 결과, 수소 및 산소의 흡착피크 (H_c, O_c)와 흡착된 수소 및 산소의 산화피크(H_a, O_a) 등이 잘 분리되어 나타나, Ce^{3+}/Ce^{4+} 이온쌍의 산화환원 특성조사를 용이하게 수행할 수 있었다.

② 산화분위기에서 전기화학실험이 용이한 백금 및 탄소전극을 가지고 Ce^{3+}/Ce^{4+} 이온쌍이 존재하는 황산용액에서 cyclic voltammetry 실험을 수행한 결과 탄소전극에서는 특성피크가 형성되지 않아서 이 이온쌍의 반응특성조사가 어려웠으나, 백금전극에서는 Ce^{3+} 이온의 산화피크 및 Ce^{4+} 이온의 환원피크가 잘형성되어 Ce^{3+}/Ce^{4+} 이온쌍의 산화환원특성조사를 효과적으로 수행할 수 있었다.

② 백금전극을 이용하여 Ce^{3+} 이온이 존재하는 황산용액에서 얻은 cyclic voltammogram 을 해석하여 $Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$ 반응에 대한 Ce^{3+} 이온의 전달계수(β) 및 확산계수($D_{Ce^{3+}}$) 그리고 비균일속도상수(k^o) 등을 구하였다. 그러므로 이 값들을 이용하여 SC 제염제의 주성분인 Ce^{4+} 이온의 제조 및 재생특성 등을 예측하는데 중요한 자료로 활용될 것이다.

$$\beta = (0.63 \pm 0.05)$$

$$D_{Ce^{3+}} = (2.09 \pm 0.49) * 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$k^o = (2.53 \pm 1.33) * 10^{-4} \text{ cm/sec}$$

2. 제염폐기물 처리기술 연구

가. 서 문

핵주기시설의 자원재활용 및 처분량 저감 효과가 큰 고체폐기물 재활용기술, 특히 금속성폐기물 재활용기술로는 전해제염기술이나 화학제염기술이 효과적인 사실은 이미 입증되었으며, 이들 제염기술의 효율성 제고를 위해서는 재활용제염 기술적용 시 필연적으로 발생하는 이차폐기물의 완전한 처리가 필수적이다.

이러한 제염후 발생 이차폐기물의 처리기술로는 이온교환이나 침전, 증발농축법 등이 기존기술로 사용되고 있으나 각각의 단점과 한계성이 있기 때문에, 보다 효율적인 기술로 2차 폐기물량이 적고 조작조건과 공정제어가 보다 단순할 뿐만 아니라 장치투자비와 운전비용이 보다 저렴한 장점을 가진 전기화학적 방법의 기술개발에 집중적인 연구/개발 투자가 이루어지고 있는 것이 세계적인 추세이다.

전기흡착, 전기부상/전기응집법, 전기여과법, 전기삼투법, 전기투석, 전기화학적 이온교환, 전착법 및 전기화학적 침전법 등의 여러가지 전기화학적 방법들이 폐액의 특성에 맞게 선택 이용될 수 있다. 일부 기술은 입증된 기술로 상용화되어 있으며, 또 어떤 기술은 기존기술의 성능향상을 위해 기술개선에 연구개발이 이루어지고 있다. 이들 폐액처리기술은 단독으로 이용될 수도 있지만 실제규모의 적용에서는 대부분 단일처리법이 조합된 복합공정으로 적용된다. 현재 방사성폐기물 처리공정의 연구개발은, 점점 낮아지는 최대방출 허용치와 ALARA원칙에 따라 환경으로의 배출량과 최종 처분폐기물량을 감소시키고 이와 함께 최종 처분시 장기간 영향을 포함한 작업자와 일반대중에 방사선 피폭을 최소화할 목적으로 진행되고 있다. 물론 공정의 선택에는 이차 발생폐기물, 운전의 단순성 및 비용과 같은 다른 항목 역시 고려해야 하며, 폐기물의 분류기준을 변경시키기 위해서는 향후 처리공정은 고감용 및 높은 제염계수를 얻을 수 있어야 한다. 또한 폐액처리 공정은 처리 후 후속처리가 용이하도록 고체나 반고체 형

태여야 하며 장기보관에 적합한 성질을 갖춘 최종폐기물 형태가 되도록 화학적으로나 방사화학적으로 충분히 안정해야 한다.

이러한 관점에서 여러 가지 전기화학적 처리기술 중 전기흡착기술은 기존의 흡착·이온교환기구에 전기적인 driving force가 부가된 기술로서, 이차폐기물이 발생치 않고 가역적특성 때문에 오염물의 흡착제거에 의한 폐액정화와 탈착에 의한 오염물의 농축이 용이할 뿐만 아니라 탈착과 동시에 사용된 흡착제가 재생되는 효과를 얻을 수 있는 새로운 기술이다. 따라서 이 기술은 단일공정으로나 복합공정의 단위 요소공정으로 적용할 수 있다.

이 전기흡착기술은 세계적으로 기술개발 초기단계의 기술로, 연구개발을 통해 제염기술의 효율성제고와 핵주기 폐기물의 처리기술로도 활용가치가 큰 기술이다.

전기흡착은 전극표면에서 이온의 흡착을 유발할 수 있는 다음과 같은 세 가지의 현저한 현상에 관계된다.

- 전기이중층에서의 이온흡착
- 전기화학적 흡착 site의 생성
- 전기화학적으로 제어되는 이온교환 공정

이중 본문에서는 전기이중층에서의 이온흡착 현상을 중심으로 전기흡착 기술의 원리에 대해 조사하였으며, 전착공정에 의해 제거되기 어려운 Cs과 같은 핵분열생성물의 전기흡착에 의한 제거나, Cs과 Co 등이 혼합된 폐액중 이들 핵종의 분리에 전기흡착기술의 타당성을 조사하기 위해, ACF felt 전극을 사용해서 Co이온에 대한 회분식실험을 수행하였다. 가용 전위에 따른 흡착거동을 조사하고 전위를 가용치 않은 흡착거동과 비교하였으며, 흡착시와 반대의 정전류를 가용하여 탈착거동을 조사하였다.

이 회분식 실험 전에 RDE를 사용해서 전하이동 반응이 무시되는 전위범위를 구하였다.

나. 이론적 배경

전기전위의 차이에 의해 전기전도성 도체인 흡착제를 통해 폐액중에 존재하는 이온, 분자 및 부유입자를 가역적으로 흡착하는 것으로 정의되는 전기흡착기술의 특징과 전기흡착에 관계되는 전기이중층에 대해 살펴보았다.

(1). 전기흡착의 특징

전기흡착의 특징은 흡착제 표면전하의 극성 조절에 의해 흡착제의 흡착용량이나 흡착질에 대한 선택도를 조절하는 것이 가능하다는 점이다. 이 경우 전극으로 작용하는 흡착제는 전기전도성이어야 한다. 전도성 흡착제의 경우 전위 조절에 의해 표면전하의 제어가 가능하다.

또한 적절한 전압조절에 의해 혼합물로부터 단일 혼합물의 선택적 분리 제거가 가능하며, 작용전극과 보조전극사이의 전압을 역으로 가용하여 원래의 폐액이나 다른 용액 중으로 탈착·제거시킬 수 있는 가역성이 있다.

이러한 흡·탈착의 가역성에 의해 용액의 정화나 오염물의 농축과 동시에 흡착제의 재생이 가능하다는 특징을 갖는다.

전기흡착의 경우 전하는 흡착제와 용액계면을 가로질러 이동하지 않으며, 고체와 액체사이에 전자의 전달이 없다. 이 경우 계면은 electrical capacitor로 작용해서 전하와 물질이동에 관계한다. 외부 전기회로에 의해 계면의 두 양단간의 전기전위를 제어함으로써 계면에서 임의 화학종의 농축을 변화시킬 수 있으며 따라서 bulk 용액의 조성을 변화시킬 수 있다. 따라서 전기흡착은 분리공정이다.

이러한 전기흡착의 주요 구성요소의 하나인 전극은 폐액처리 환경에 적합한 재료특성을 갖추어야 한다. 즉, 가용전압범위에서 안정하여 흡착전극의 열화나 부생성물 발생을 방지할 수 있어야 한다. 또한 전기흡착의 기전력이 전극전위이므로 전기적 접촉이 연속적이고 전기전도성이 우수하여야 한다. 보통 $0.1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이상의 전기전도도가 요구된다. 흡착전극의

부피에 대한 비표면적의 비를 크게 하므로써 낮은 전류밀도를 얻을 수 있고, 전극의 분극 가능성을 배제할 수 있다. 비표면적을 크게 하기 위해서는 전극은 다공성이어야 하며 전기화학적 활성종이 전극기공에 접촉할 수 있어야 하고, 기공으로 유체가 쉽게 침투할 수 있어야 한다. 이와 함께 상용화 설비에 효율적으로 이용하기 위해서는 흡착제전극의 취급 및 조작 그리고 가공이 용이하여야 하며 가격이 저렴하여야 한다. 이러한 재료특성을 갖춘 전극소재로는 탄소계 전극이 가장 우수한 것으로 알려져 있다. 탄소계는 전기전도도 값이 높고 내화특성과 내열성이 우수할 뿐만 아니라 본 연구의 주요 처리대상이 방사성폐액이므로 특별히 요구되는 방사능에 대한 내구성이 높은 특성을 갖는다. 탄소계중 가장 쉽게 이용할 수 있는 활성탄은 주로 입상이나 분말상이므로 취급이 불편하고, 비표면적이 비교적 낮아 최근에 새로이 개발된 섬유상 활성탄소섬유가 전기흡착의 전극 재료 가장 효과적일 것이다. 실제 최근의 연구에서는 felt나 섬유상의 활성탄소섬유를 전기흡착 전극 소재로 사용하고 있다[3.2.2.1].

전극에 가용되는 전기흡착 전위의 범위는 수소 과전압, 산소과전압, 전극의 용해전위, 지지전해질과 용매의 분해전위, 용존산소 등과 같은 불순물의 반응전위 및 흡착질 이온의 산화.환원전위 등을 고려해서 결정되어야 한다. 탄소계 전극의 경우 산화.환원 전위창이 넓어 전극의 용해전위는 큰 문제가 안 되고, 불순물반응전위는 N_2 purging 등에 의해 제어가 가능하므로, 수소나 산소가 발생하지 않고, 지지전해질과 용매의 전기분해가 일어나지 않으며 흡착질 이온의 산화.환원이 안 일어나는 전위범위를 전기흡착의 전위 범위로 택하면 된다.

(2) 전기이중층

전기이중층의 생성은 계면부근의 전하 분포에 기인한다. 탄소와 같은 전도체가 전해액에 잠기면 용액중에 존재하는 이온의 일부는 계면부근에 더 많이 존재하게 된다. 만약 전도체가 전하를 띄고 있지 않다면 계면

부근의 이온전하는 확산영역에 존재하는 반대이온에 의해 전기적으로 균형되어져야 한다.

적합한 기준전극에 대한 미전하 전도체의 전위를 영전하 전위(potential at the pt. of zero charge)라 한다. 이 전위에서 전기이중층은 순 중성전하를 띠게된다. 전극이 전하를 띠고 있지 않은 경우에만 영전하 전위는 무전류전위(open-circuit potential)이 된다. 이상분극전극의 무전류전위는 표면전하에 따라 변하며, 전해질에 잠겨진 탄소는 탄소체 표면이 하전되는 어떠한 무전류 전위값에 도달할 것이다. 영전하점으로 부터 양으로 분극되는 전도체는 용액측에 순 음의 전하를 띠게 하여 양으로 하전된 전도체에 전기적으로 균형되게 할 것이다.

가장 널리 인용되는 전기이중층에 관한 이론은 Gouy & Chapman 및 Stern에 의해 제시된 이론이다[3.2.2.2]. Gouy & Chapman은 전기이중층을 전기적 인력과 열 분산력 사이의 균형으로 보았다. 따라서 표면으로 부터의 거리에 따라 농도가 지수적으로 감소하는 Boltzmann 분포식을 따른다. Stern은 이를, 분자가 전극에 접근할 수 있는 내부의 가장 가까운 곳에 국한된다고 하였다. 용매화 분자는 외부 Helmholtz면 (Outer Helmholtz plane, OHP)이라고 부르는 면까지만 접근할 수 있다. 이 평면 바깥쪽에서는 Gouy-Chapman의 확산 이중층 이론이 적용된다. OHP 내부에서 분자는 자신의 용매화 층을 버리고 내부 Helmholtz면(Inner Helmholtz plane, IHP)이라고 부르는 내부면으로 이동한다. 이 경우 이들 이온은 특이흡착(Specific adsorption)되었다고 한다. 용매분자 또한 이들 영역에 침투할 수 있다. 전체 이중층영역은 용액의 이온강도에 의존하면서 표면의 10 ~ 100Å 이내에 존재한다. 이 거리는 보통 100 μ 까지 확장되는 확산층에 비해 매우 짧다. Fig. 3.2.2.1은 금속/ 용액계면에서의 전형적인 전하분포를 보여주고 있다. 여기에서 금속은 음으로 분극되어 OHP에서 excess positive charge를 띠게 한다. IHP의 이온들은 전도체 물질, 이의 전위, 이온화학, 이온강도 및 수화도에 의존하는 흡착력을 나타낸다. 이들 이온은

특이 흡착되었다고 한다. Hg상에서, 특이흡착은 보통 음이온으로 제한된다. 활성탄소체 상에서의 음으로 하전된 표면기는 양이온을 특이흡착 되게 한다. Fig. 3.2.2.1은 금속으로부터 전자기적 척력을 이겨낼 수 있는 음이온의 특이흡착력을 보여준다. 따라서 특이흡착을 무시하고 쿨롱힘만을 고려하여 예상한 경우보다 더 많은 양의 양이온이 확산영역에 모이게 된다.

Fig. 3.2.2.2는 Fig. 3.2.2.1의 전하에 해당하는 전위분포를 보여주고 있다. 전하는 Gauss's law에 의해 전위에 관계된다.

Gauss's law는 다음과 같이 정의된다.

$$\oint \epsilon E \cdot ds = \int \rho_e dv = Q_{enclosed} \quad (1)$$

여기서 ϵ : permittivity (유전율), F/cm

E : electric field strength, volts/cm

s : surface area of a Gaussian enclosure, cm^2

ρ_e : charge per unit volume enclosed.

v : volume of a Gaussian enclosure, cm^3

$Q_{enclosed}$: total charge in a Gaussian enclosure, coulomb

전극 계면에 평행한 단위면적의 종단면을 갖는 rectangular box에 대해 전기장에 대한 정의를 사용하면 식 (1)은 다음과 같이 단순화된다.

$$E = -\nabla \phi \quad (2)$$

이 box의 측면에서는 전기장 강도가 0이므로 단지 종단면만이 기여하게 된다. 따라서 Gauss's law는 다음과 같이 된다.

$$\epsilon \left(\frac{d\phi}{dy} A \right)_{outerface} - \epsilon \left(\frac{d\phi}{dy} \right)_{innerface} = Q_{enclosed} \quad (3)$$

여기서 y : 표면으로부터의 거리

A : 표면에 평행한 면의 단면적

Metal 내부로부터 IHP 바로 내부까지 box를 그리면 $\left(\frac{d\phi_M}{dy} = 0 \right)$,

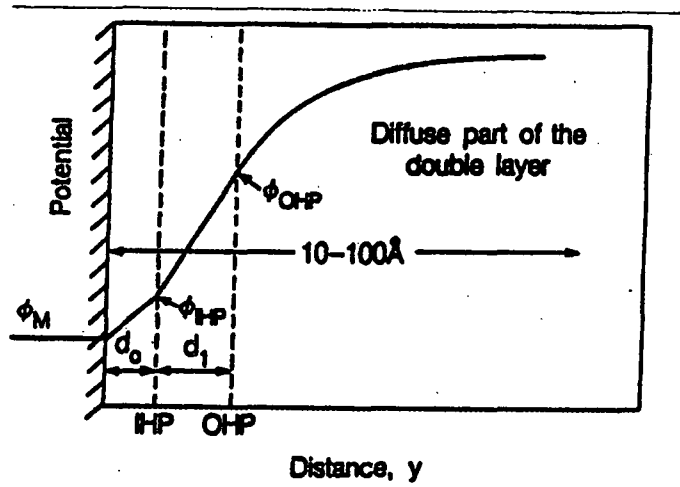
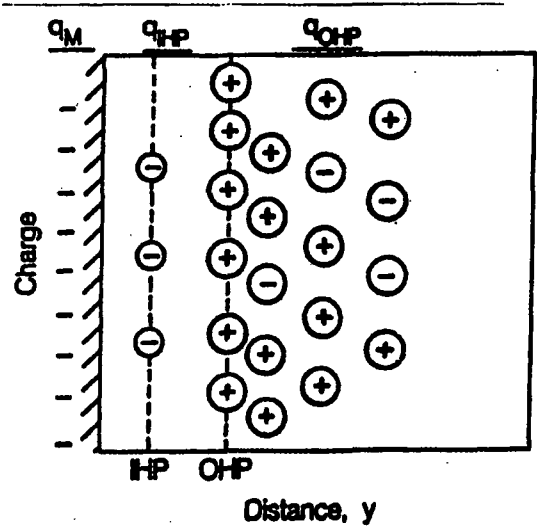


Fig. 3.2.2.2. Potential Profile for the Charge Distribution

$$q_M = \frac{-\epsilon_i (\Phi_{IHP} - \Phi_M)}{d_0} \quad (4)$$

여기서 d_0 : 계면으로부터 IHP까지의 거리

ϵ_i : 이 영역에서의 유전율

식 (4)는 차로서 쓰여지는데, 왜냐하면 금속내의 전자와 IHP의 이온 모두가 거리 d_0 와 일정유전율 ϵ_i 를 갖는 medium에 의해 분리되는 전하평면으로서 존재한다고 가정되기 때문이다. (전류흐름이 없는 경우, $\frac{d\Phi}{dy} = 0$)

IHP 바로 외부로부터 핵상층 끝까지 Gaussian box를 그리면

$$q_2 = \frac{-\epsilon_1 (\Phi_{IHP} - \Phi_{OHP})}{d_1} \quad (5)$$

여기서 d_1 : IHP 와 OHP 사이의 거리

ϵ_1 : IHP 와 OHP 사이의 유전율

전하 q_2 는 확산되어, 전위분포의 기울기는 OHP에서 연속적이다. 이는 Gauss's law를 따르고, 무한히 얇은 box는 OHP에서 전하를 띄지 않을 것이다. 확산이중층에서 거리에 따른 전하변화는 이 영역에서 전위의 비교적 평평한 변화에 대한 이유를 알 수 있게 해준다.

전체 전기이중층은 전기적 중성 원리에 의해 다음과 같이 표시된다.

$$q_M + q_1 + q_2 = 0 \quad (6)$$

식(4) ~ (6)은 전위분포를 설명하는데 도움을 주지만, 계면에서의 흡착 공정에 대한 정보 없이는 전위분포곡선을 얻을 수가 없다. 금속의 전위, 총 가용 전류, 총 전기이중층 정전용량과 같은 어떠한 양만이 측정이 가능하므로, modeling 노력이 흥미 있는 과제가 될 수 있다. model은 전극 전위와 bulk 농도에 대한 흡착의 의존성을 설명할 수 있어야 한다. 흡착은 각 이온의 원자가에 의존할 것이다. 식(4)~(6)은 이온흡착에 의해 결정되는 전하를 전위에 관계시킬 수 있게 해준다. 흐름계에서 이온의 체거를 계

산하기 위해서는, 생성항(즉, 흡착)이 위에 설명한 미시적 흡착식으로 계산되는 bulk 이동식을 풀어야 한다. bulk 이동식은, 다공성전극 이론에 적용되는 각 화학종에 대한 물질수지식이 포함된다. 다공성 전극에서의 이중층 흡착모델은 전개하기 전에 실험적인 타당성을 필요로 한다. 이를 위해, 가장 직접적인 방법은 전기이중층 용량을 조사하는 것이다. 전기이중층 용량이 일정하다고 가정하면 표면의 상세한 분석을 무시할 수 있다.

(3) 전기이중층 용량

전기이중층 용량은 가용단위 전위당 이중층에 보유한 전하의 양이다. 전기이중층 흡착에 의한 금속이온 제거 연구를 위해서는 전기이중층 용량이 주요 변수이다. 전기이중층 미분용량은 다음과 같이 정의된다.

$$C = \left(\frac{\partial q_M}{\partial U} \right)_{\mu, T} \quad (7)$$

여기서 q_M : charge density on the metal side of the double - layer

U : potential of working electrode relative to a reference electrode reversible to the anion in solution

μ : chemical potential (const. composition)

전하, q 는 또한 표면장력, γ 에 다음과 같이 관계된다.

$$q_M = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial U} \right)_{\mu, T} \quad (8)$$

이 관계식은 계면에서의 열역학적분석(즉, Lippmann eq'n)으로 부터 얻어진 것이다. 식(7), (8)을 조합하면,

$$C = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial U^2} \right)_{\mu, T} \quad (9)$$

이로부터 전기이중층 용량은 전위에 따른 표면장력 결과로부터 계산될 수 있다. dropping Hg전극 같은 액체금속 전극은 전위의 함수로써 표면장력을 측정할 수 있다. 표면장력은 수축력이지만 존재하는 전하는 쿨롱 척력 때문에 결합력을 약하게 할 것이다. 따라서 표면장력은 영전하점에서 최대

가 된다[3.2.2.3].

고체전극에서의 표면장력은 측정하기가 어렵다. 따라서 전기이중층 용량은 직접 측정하여야 한다. 만약 고체전극의 전하와 전위사이의 관계를 안다면 식(7)은 유용하다.

이상분극전극의 정상상태 전위에 적은 양의 전위나 전류를 가용하여 전기이중층 용량을 측정할 수 있다. 만약 페러데이 반응이 안 일어난다면, 결과적으로 변한 전류는 전기이중층 정전에 기인해야 한다. 이 과정을 통해 영전하점은 모르지만 전위의 함수로서 전기이중층 용량을 알 수 있다. 식(7)을 적분하면 영전하점은 미지의 적분상수이다. 따라서 증금속 양이온 제거 시 최적 전위범위에 대한 불확실성이 존재한다.

(4) 전위주사법에 의한 전기이중층 용량

이상분극전극에 전위를 주사하면, 단지 이중층정전(double-layer charging)에 기인한 전류를 알 수 있을 것이다. 전위주사분석법은 원래 Bard에 의해 연구되어 왔다[3.2.2.4]. 그는 전위차가 시간에 따라 주사되는 이상적 RC회로를 다루었다. carbon-paste전극의 전기이중층 용량을 결정하기 위해 Evans는 전위주사 실험을 하였다[3.2.2.5]. 전극이 이상분극전극으로 작용하는 전위범위에서 탄소체의 전기이중층 용량은 전위에 따라 변하지 않음을 보고하였다.

이상분극전극은 가용전위에 무관하게 전하가 계면을 가로질러 이동하지 않는 전극이다. 실제전극은 어떤 전위범위에서만 이상분극 전극으로 거동할 수 있다. Hg 전극은 높은 수소발생 과전압을 가지므로 적당한 전해액 내에서 넓은 전위범위에 걸쳐 이상분극 전극으로 거동한다.

본 연구에서처럼, 염전해질과 cobalt chloride 용액내의 탄소전극은 수소발생전위와 산소발생전위 사이에서 이상분극 전극으로 거동해야 한다.

Fig. 3.2.2.3 는 이러한 계에서 가능한 여러 가지 반응의 열역학적 전위를

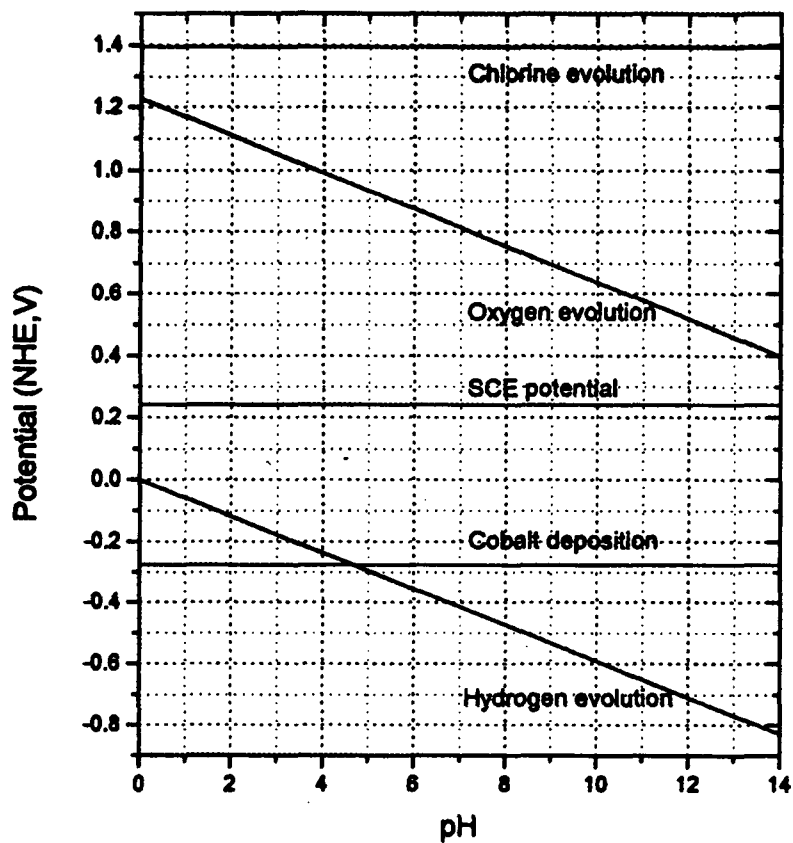


Fig. 3.2.2.3. Pourbaix Diagram for the System Cobalt Chloride
Water at 25 °C

pH의 함수로 표시한 Pourbaix diagram을 나타낸 것이다. 산소발생 line과 수소발생 line 사이의 전위창내에서 아무런 전하이동 반응 없이 용액은 열역학적으로 안정할 것이다. 만약 수소 및 산소 발생속도가 탄소체 상에서의 반응에 대해 큰 과전압을 필요로 한다면, 이 전위창은 더욱 커질 것이다.

용액 내에서 이상분극전극은 Fig. 3.2.2.4과 같은 전기적 RC회로 (Resistive -Capacitive circuit) 에 따라 거동할 것이다. 여기서 C_T 는 작용전극의 총 전기이중층 용량이고, R은 작용전극과 기준전극사이의 용액저항이다. 기준전극은 분극되지 않기 때문에 기준전극에서의 전기이중층 용량은 무시될 수 있다. 기준전극이 무한히 멀리 떨어진 RDE(rotating-disk working electrode)의 경우, Newman은 용액상의 저항은 다음과 같다고 보고하였다 [3.2.2.6].

$$R = \frac{1}{4k r_0} \quad (10)$$

여기서 r_0 : disk radius

k : solution phase conductivity

기준전극에 대한 작업전극의 전위 ($\phi_{WE} - \phi_{RE}$)는 시간에 따라 다음과 같이 변할 것이다.

$$\phi_{WE} - \phi_{RE} = V = V_0' + \nu t \quad (11)$$

여기서 ν : sweep rate (주사속도)

t : time

V_0' : initial system potential relative to open-circuit potential

RC_T 회로에 대한 분포전위는 다음과 같다.

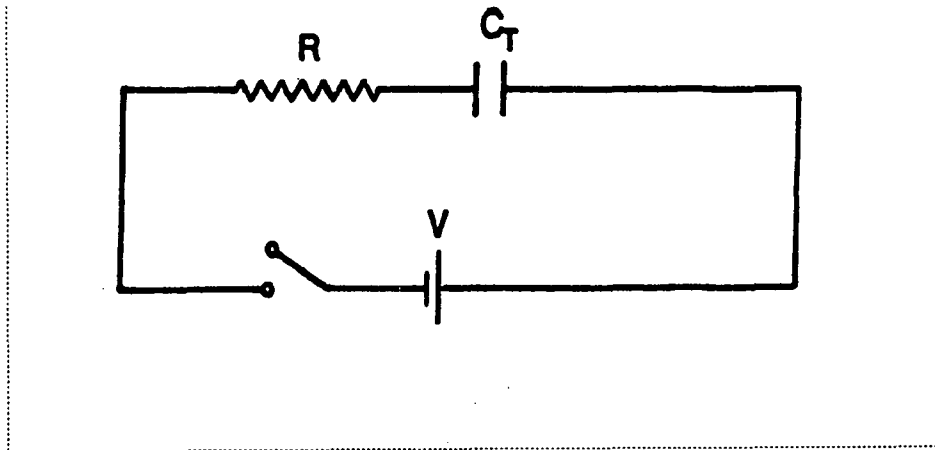


Fig. 3.2.2.4. Resistive-Capacitive Circuit for an Ideally Polarizable Electrode

$$V'_{0+vt} = IR + \frac{Q}{C_T} \quad (12)$$

$Q = \int I dt$ 이고 다음과 같은 초기조건을 적용하면,

$$I = \frac{V'_0}{R} \quad \text{at } t=0 \quad (13)$$

시간에 대해 Laplace transform을 취해서 식 (14)를 풀 수 있다.

$$I = vR C_T + \left(\frac{V'_0}{R} - v C_T \right) \exp\left(\frac{-t}{R C_T} \right) \quad (15)$$

괄호 항은 시간상수, RC_T 를 갖는 decaying transient이다. 만약 시간상수 RC_T 가 충분히 짧다면, 전위의 함수로서 C_T 를 측정하는데 정상상태 항을 사용할 수 있다.

0.1M 염용액 ($k=0.01\text{mho/cm}$)에서 disk 반경이 0.25cm이고 전기이중층 용량이 $30\mu\text{F/cm}^2$ 인 경우, RC_T 는 약 0.5 ms가 된다.

전위주사 초기의 수 ms내에서, 전체 transient는 무시할 수 있을 것이며 정상상태로 흐르는 전류를 어느 전위에서 전기 이중층 용량에 관계시킬 것이다.

(5) 다공성 전극 이론

다공성 탄소 물질은 보통 g당 수백 m^2 의 거대한 표면적을 갖고 있다. 다공성 탄소의 전기이중층 용량 또한 커서 약 $30 \mu F/cm^2$ 이다. 매우 큰 표면적과 전기이중층 용량 때문에 많은 양의 이온이 다공성 탄소의 전기이중층에 저장될 수 있다. 그러나 순 탈이온화는 흡착으로 인한 농도변화 때문에만 일어날 것이다.

Graham에 의해 조사된 Hg계면에서의 실험결과로부터 그려진 Fig. 3.2.2.5의 diagram을 생각해 보면, 전하곡선은 전극전하와 크기가 같고 부호가 반대인 총 용액측 전하를 나타낸 것이다. sodium 및 chloride 곡선은 흡착이온 농도곡선으로 생각할 수 있다. 총 전하곡선의 변화는 반드시 전류흐름이 동반되어야 한다. 또한 전하곡선의 기울기가 전기이중층 용량이 된다. 영전하 전위점은 약 -0.55 volt에서 일어난다. 이 전위보다 음의 전위에서 전기이중층은 양의 전하를 띄며, 이 전위보다 양의 Hg전위에서 전기이중층은 음의 전하를 띤다.

만약 Hg계면을 사용해서 sodium을 제거하고자 한다면, 두 가지의 유용한 전위범위를 알 수 있다.

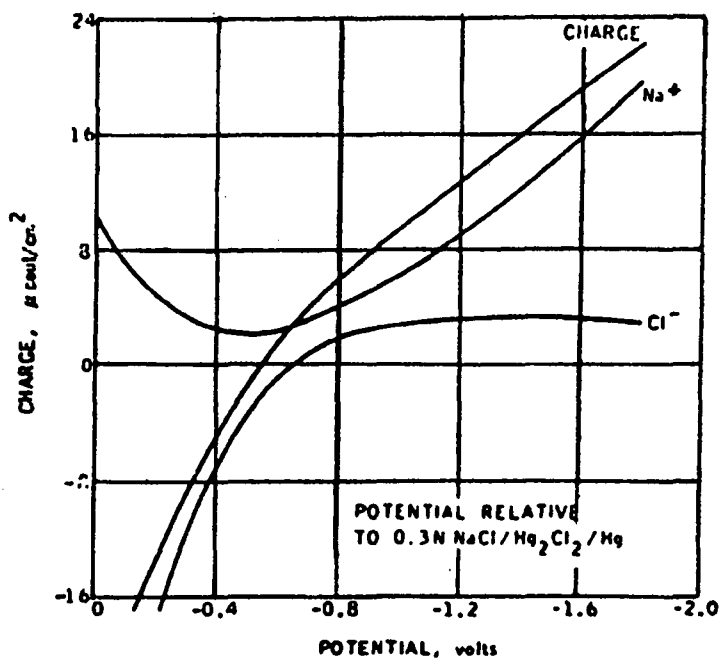


Fig. 3.2.2.5. Charge and Adsorption Behavior for the Sodium and Chloride Ions at the Mercury Electrode Interface

첫번째, 공정은 $-0.4V$ 와 0.0 Volt 나 diagram상에는 나타나지 않은 양의 전위사이에서 가동될 수 있다. 두번째는, $-0.8V$ 와 이 보다 음의 전위사이에서 가동될 수 있다. 두번째의 경우에 있어서, chloride의 표면농도는 비교적 변화하지 않고 전류는 주로 sodium에만 사용된다.

이는 수소발생과 같은 부반응이 무시되면서 sodium흡착에 있어 가장 높은 전류 효율을 보이는 영역이다. 이 영역의 보다 음의 전위에서는 수소발생이 중요하게 될 수 있다. 약간 낮은 음의 전위에서는 Cl 이온농도는 급격히 변하며 전류 또한 그렇게 필요하게 된다. 여기에서 chloride 곡선은 총 용액전기이중층 전하보다 음을 띤다. 이는 쿨롱인력에 부가해서 chloride의 특이흡착을 나타낸다. 이에 상응한 sodium 흡착은 총 용액전기이중층이 중성을 유지하게 한다. 따라서 예상된 Hg 전하보다도 더 많은 이온이 전기이중층에 보유된다.

다공성 탄소에 의한 중금속 양이온 제거 문제는 Hg에 의한 sodium 흡착과 유사하다. 그러나, 고체전극에 있어서 표면장력을 측정할 수가 없고 영전하 전위가 불확실하기 때문에 Fig. 3.2.2.5 같은 그림을 그리기가 어렵다. 그럼에도 불구하고 양이온이나 음이온의 흡착도가 전위변화에 따라 변하는 영역이 탄소체나 어느 다른 고체전극상에 존재한다고 예상할 수 있다.

다. 실험방법

(1) RDE실험

전하이동 반응이 무시되는 전위범위를 구하고자 RDE를 사용해서 기초실험을 수행하였다.

(가) 실험장치

Fig. 3.2.2.6에 표시한 바와 같이 RDE 실험에 사용한 장치는 potentiostat (EG & G Model 273), 작업전극 회전기 (EG & G PARC Model 616), 및 cell로 구성된다.

(나) Cell

실험에 사용한 전기화학 cell을 Fig. 3.2.2.7에 나타내었다. cell은 1L의 용액을 수용할 수 있는 cell flask (EG & G Model G0096)를 이용하였으며, 작업전극으로는 직경이 4mm 인 glassy carbon disk전극(EG & G Model RDE 008)을 사용하였다. 상대전극으로는 가스발생반응에 비부식성을 나타내는 pt wire를 기공직경이 40Å인 vycor glass (Vycor No 7930) 튜브내에 설치하여 작업전극과 분리시켰다. 기준전극은 Cl이온과 Cl용액에 대해 가역적인 saturated calomel을 사용하였다. RDE 회전속도는 900~3600rpm의 범위로 조절하였으며, RDE는 polishing wheel, 1 μ diamond paste, microcloth 등을 사용해서 수시로 세척하였다.

(다) Cell 용액

Cell 용액은 1L의 Erlenmyer flask에서 제조되었으며, 16M Ω -cm이상의 저항 값을 갖는 탈염수를 사용하였다. 입자상의 NaCl (Junsei

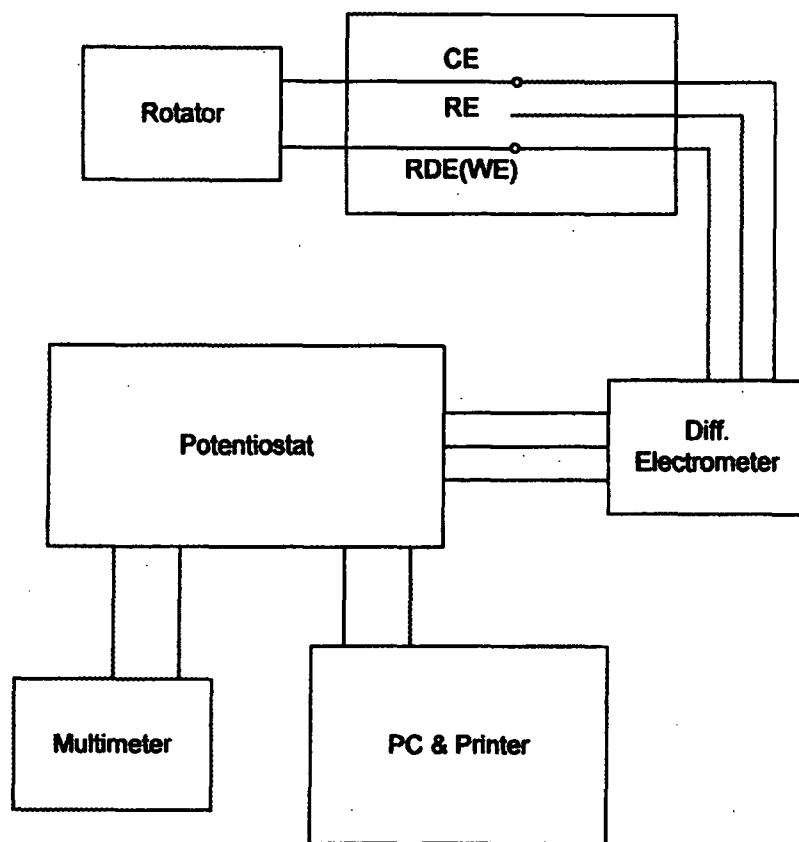


Fig.3.2.2.6. Schematic Drawing of Equipment in RDE Experiment

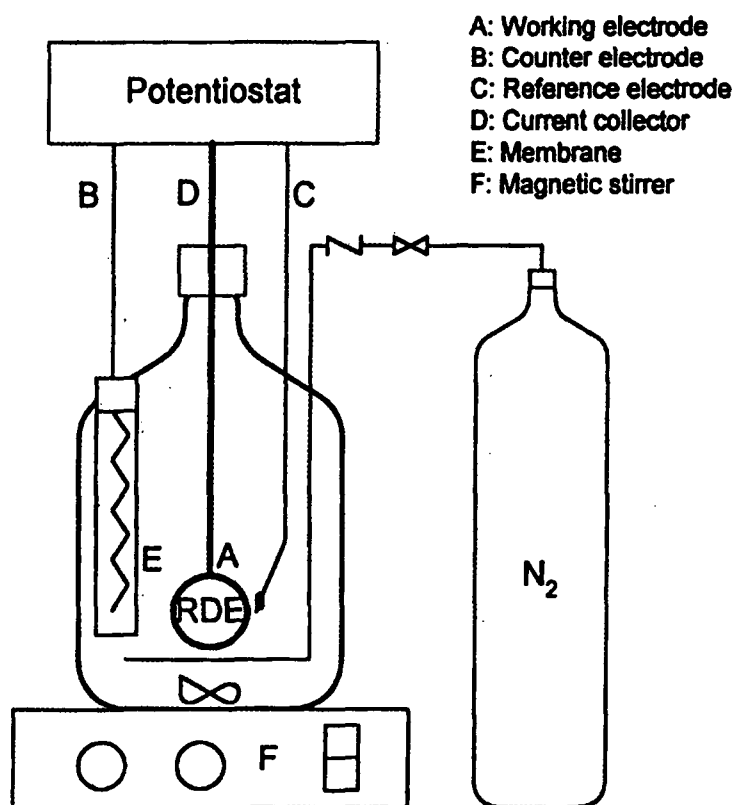


Fig. 3.2.2.7. RDE Electrosorption Cell

Chem. Co., Ltd.)과 입자상의 CoCl_2 (Merk Co., Ltd.)를 사용하여 원하는 농도의 NaCl 과 CoCl_2 혼합용액 1L를 제조하였다. 용액의 용존산소가 RDE에서 쉽게 환원되기 때문에 실험전에 N_2 gas로 40분간 용액을 탈기시켰다. 용액의 pH는 1M HCl 용액으로 조절되었다.

(라) 실험방법

순환전압전류법을 사용하여 전기 화학계의 특성을 조사하였다. 원하는 전위한계 사이에서, 일정속도로 작업전극의 전위가 주사되도록 potentiostat의 내부전위발생기를 고정하였다. 가용전위범위와 주사속도 범위는 각각 $\pm 1\text{Volt}$ (vs SCE), 2~10 Volts/min로 하였다. 주사속도, RDE의 disk 회전속도 등을 변화시켰다. 기록된 전위에 대한 전류결과를 분석하여, disk가 이상 분극으로 거동하는 전위범위를 구하였다.

(2) Co이온의 전기흡착 회분식실험

전착공정에 의해 제거되기 어려운 Cs과 같은 핵분열생성물의 전기흡착에 의한 제거나, Cs과 Co 등이 혼합된 폐액중 이들 핵종의 분리에 전기흡착기술의 타당성을 조사하기 위해, ACF felt 전극을 사용해서 Co이온에 대한 회분식실험을 수행하였다. 가용전위에 따른 흡착거동을 조사하고 전위를 가용치 않은 흡착거동과 비교하였으며, 흡착시와 반대의 정전류를 가용하여 탈착거동을 조사하였다.

(가) 실험장치 및 Cell

Co이온의 전기흡착 batch실험에 사용한 장치는 potentiostat (EG & G Model 273)와 cell로 구성되며, 전기화학 cell은 RDE실험에 사용한 cell과 유사하다(Fig. 3.2.2.7).

cell flask와 상대전극 및 기준전극은 RDE실험에 사용한 것과 유사한 것을 사용하였으며, 작업전극으로는 미세공이 발달된 pitch계 ACF felt를 사

용하였다. 작업전극으로 사용된 ACF felt의 물성은 Table 3.2.2.1과 같이 평균기공반경이 약 10Å인 대부분의 미세공으로 구성되어 있다. current collector로는 흑연봉을 사용하였다

Table 3.2.2.1. Textural characteristics of ACF felt

BET surface area	1949 m ² /g
Total pore volume	0.9383 ml/g
Micro pore volume	0.6679 ml/g
Ave. pore radius	9.63 Å

(나) Cell 용액

Cell 용액은 16MΩ-cm이상의 저항값을 갖는 탈염수를 사용하여 1L의 Erlenmyer flask에서 입자상의 NaCl과 CoCl₂를 사용하여 원하는 농도로 제조하였다. 용액중의 용존산소가 환원되는 것을 방지하기 위해 N₂ gas로 40분 이상 용액을 탈기시켰다. 용액의 pH는 1M HCl 용액으로 조절되었다.

(다) 실험방법

정전위법과 정전류법을 사용하여 Co이온의 전기흡착을 조사하였다. RDE실험을 통해 확인된 페러데이 반응이 일어나지 않는 전위범위 내에서, 여러 고정전위에서의 시간에 따른 흡착량을 시료를 채취하여 분석하였다. 또한 일정가용전위에서 충분한 시간동안 흡착평형에 도달한 ACF전극에 흡착시와 반대의 정전류를 가용하여 시간에 따른 탈착량을 시료를 채취하여 분석하였다. Co의 분석은 AA(Perkin Elmer 1100B)를 사용하여 이루어졌다.

라. 실험결과 및 고찰

전기화학계의 특성을 조사하기 위해 RDE (glassy carbon)를 사용하여 전하이동 반응이 무시되는 전위범위를 구하였다.

전착공정에 의해 제거되기 어려운 Cs과 같은 핵분열 생성핵종의 전기흡착에 의한 제거나, Cs과 Co 등이 혼합된 폐액중 이들 핵종의 분리에 전기흡착기술의 타당성을 조사하기 위해, ACF felt 전극을 사용해서 Co이온에 대한 회분식실험을 수행하였다. 가용전위에 따른 흡착거동을 조사하고 전위를 가용치 않은 흡착거동과 비교하였으며, 흡착시와 반대의 정전류를 사용하여 탈착거동을 조사하였다.

(1) 순환전압전류법에 의한 RDE실험

순환전압전류법에 의한 RDE실험결과는, 페러데이 반응이 일어나지 않는 glassy carbon 에서의 전위범위를 알 수 있다. Fig. 3.2.2.8에서 순환전압전류곡선의 수평부분은 전기이중층 charging만이 중요한 정전 이중층 용량 영역을 나타낸다. 이 영역은 약 $-0.4V$ 에서 $+0.4V$ 까지 걸쳐져 있다. Fig. 3.2.2.8의 곡선은 식(14)에서 예상한 것처럼 매우 신속하게 균일하게 charging되지 않았다. 또한 이중층 정전영역은 전류축에 대해 대칭되지 않았다. 따라서 glassy carbon disk는 정전영역에 있다고 가정될 때 이상적인 RC회로를 유사하게 따르는 것 같다.

RDE에서의 물질전달 경계층 두께는 회전속도에 의해 결정된다. 만약 반응이 RDE에서의 물질전달에 의해 지배된다면 전류는 회전속도의 제곱근에 따라 증가할 것이다. 실험결과 Fig. 3.2.2.8과 같이 정전전류는 회전속도에 따라 변하지 않아 흡착반응은 물질전달의 제한없이 일어남을 알 수 있다. 일반적으로 전기이중층 흡착은 bulk convection이 영향을 미치지 않는 전극부근에서 일어나므로 이러한 결과를 뒷받침한다. Fig. 3.2.2.8의 음의 전위에서의 전류는, 수소발생전위에서의 전하이동 환원반응에 기인해서 나타난 것이다. $-1.0V$ (vs. SCE)에서의 전류 크기는 disk의 회전속도에 따라

변하였다. 이로부터 수소발생과 같은 전하이동반응의 특성인 벌크로부터 계면으로 물질전달 공정이 일어남을 알 수 있다.

(2) Co이온의 전기흡·탈착거동

여러 가용전위에서 ACF felt전극에 의한 Co의 시간에 따른 흡착 거동을 조사하고 전위를 가용치 않은 흡착거동과 비교하여 Fig. 3.2.2.9에 나타내었다. 전위를 가용치 않은 흡착(Open circuit adsorption)의 경우, 32 시간동안 용액접촉결과 0.5mM (29.5 ppm)Co를 약 10ppm 농도까지 감소시킬 수 있었으며, 흡착평형시간은 약 6시간이었다.

ACF전극상에 Co의 전기흡착은 음의 전위를 가용한 경우 용액중에 존재하는 모든 Co를 제거할 수 있었으나 음의 전위가 증가할수록 뚜렷하게 흡착속도가 증가하여 -0.05V의 가용전위에서는 32시간 후에 흡착평형에 도달한 반면 -1.0V 및 -2.0V에서는 각각 15시간 및 6시간 후에 평형에 도달하였다.

6시간의 흡착시간 후에 흡착량을 가용전위에 따라 전위를 가용하지 않은 경우와 비교하여 Table 3.2.2.2에 나타내었다. 이 Table로부터 전위를 0.05V만큼 증가시킴에 따라 미가용전위 시에 비해 27% 흡착량이 증가하였으며 0.2V 증가 시에는 약 71%만큼 흡착량이 증가하였다. 29.5 ppm에서 0.0V와 -0.2V사이에서의 흡착량의 차는 1.19 mg/g of ACF이었다.

앞에서 살펴본 바와 같이 전기흡착은 작용전극과 보조전극사이의 전압을 역으로 가용하여 원 폐액이나 다른 용액중으로 탈착·제거시킬 수 있는 가역성이 있으므로 용액의 정화나 오염물의 농축과 동시에 흡착제의 재생이 가능하다.

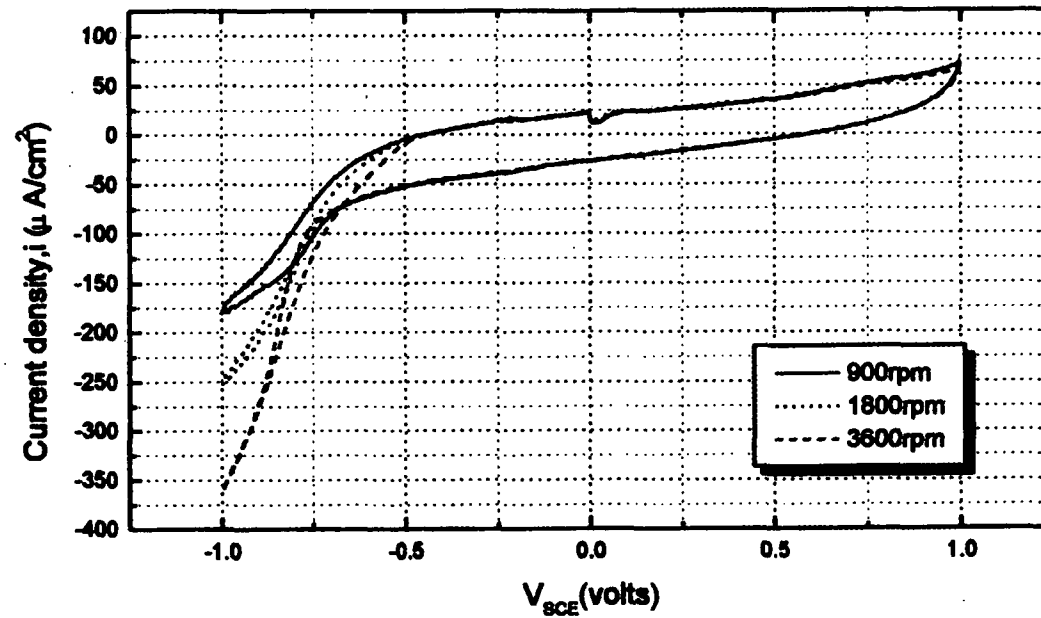


Fig. 3.2.2.8. Cyclic Voltammogram for Glassy Carbon in a Solution of 0.1M NaCl and 0.5 mM Cobalt Ion at pH=5, a sweep rate of 33mV/s and Various RDE rotation Speed.

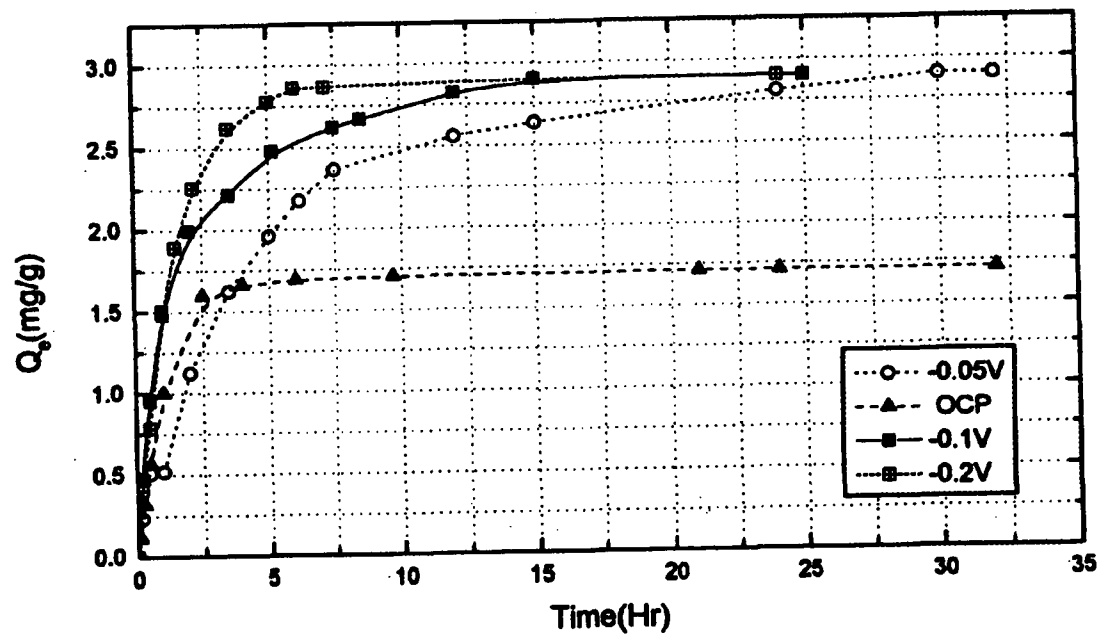


Fig. 3.2.2.9. Amount of Cobalt Cations Trapped by Electrosorption at Various Electrode Potentials

Table 3.2.2.2. Data for adsorption of Co on ACF electrode
at various potentials

가용전위(V)	0.0	-0.05	-0.1	-0.2
흡착량(mg/g of ACF)	1.68	2.14	2.52	2.87

이러한 전기흡착의 가역성을 확인하기 위해 -0.05 V에서 29.5 ppm Co 함유폐액으로부터 ACF전극상에 평형흡착된 Co를 양의 정전류 가용하에서 이의 탈착거동을 시간에 따라 조사하였다. 5mA에서의 대표적인 탈착 거동 결과를 Fig. 3.2.2.10에 나타내었다.

이 결과로부터 여러 음의 가용전위에서 평형흡착된 Co이온은 양의 정전류가용에 의해 24시간 이내에 모두 탈착시킬 수 있음을 알 수 있었으며, 순환 전기흡.탈착에 의해 재생된 ACF 전극의 흡착거동을 조사한 결과 재생시키지 않은 원래의 ACF 전극의 흡착거동과 유사하였다. 이를 통해 ACF 전극의 재생성과 전기흡착의 가역성을 확인할 수 있었다.

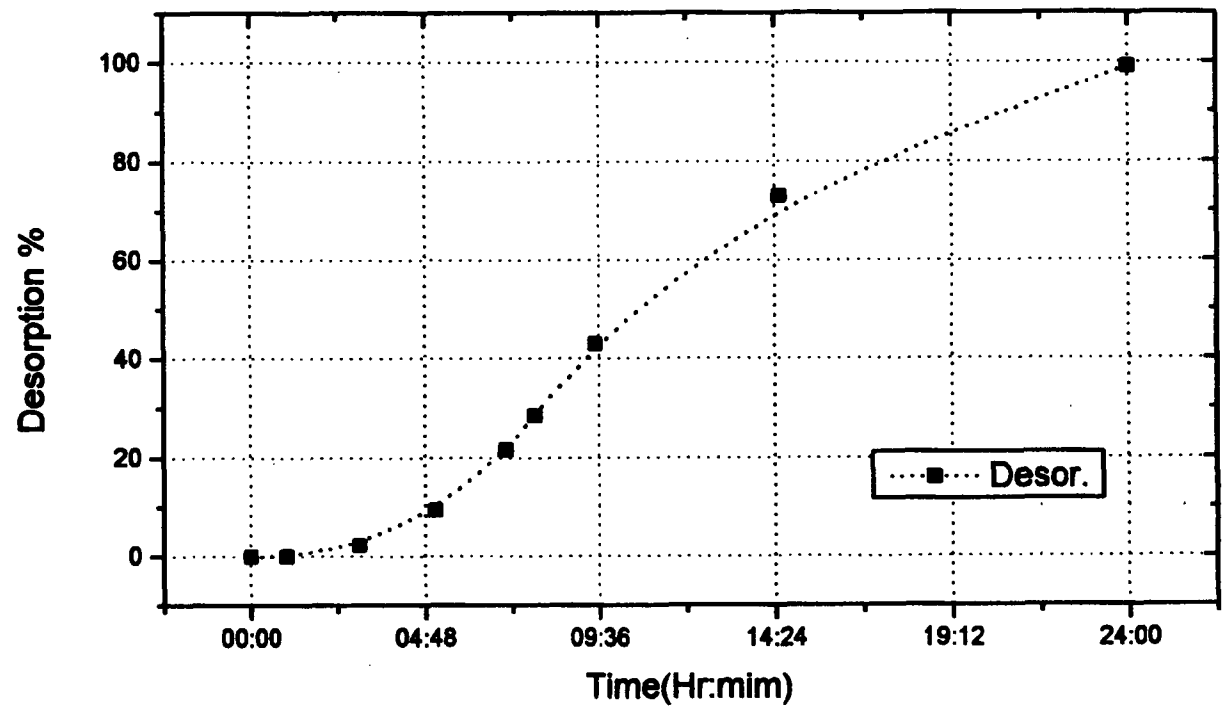


Fig. 3.2.2.10. Electrodesorption Rate at Constant Anodic Current of +5mA

마. 결 문

- (1) RDE 실험결과 전기이중층 charge에 의한 전기흡착만이 작용하는 전위창의 범위는 $-0.4 \sim +0.4$ V(vs. SCE)이었다.
- (2) 전위 혹은 전류가용에 의한 금속양이온의 전기흡착에 의한 제거의 경우 음전위 가용에 의한 정전기적 결합을 이루도록 하는 것이 효과적이며, 가용전위 값이 클수록 평형에 도달하는 흡착시간은 증가하였다.
- (3) 여러 음의 가용전위에서 평형흡착된 금속양이온은 양의 정전류가용에 의해 24시간 이내에 모두 탈착시킬 수 있었으며 이를 통해 ACF 전극의 전기흡착 가역성을 확인할 수 있었다.
- (4) 순환 전기흡.탈착에 의해 재생된 ACF 전극의 금속양이온에 대한 흡착거동은 재생시키지 않은 원래의 ACF 전극의 흡착거동과 유사하여 전기흡착공정의 재생성을 확인할 수 있었다.
- (5) 강한 음전위에서만 전착에 의해 제거가 가능한 Cs, Li, Zn과 같은 이온의 제거 시, 전기흡착기술은 전기에너지 절약 및 후처리가 불필요한 장점 때문에 효과적일 뿐만 아니라, Cs 과 같은 핵분열생성 핵종과 Co와 같은 방사화 핵종이 혼합된 폐액의 적정전위 조절에 의한 정화나 이들 핵종의 분리가 가능할 것이다. 이를 통해 폐액중 방사성핵종의 전위조절에 의한 분리방법과 전극의 재생효과를 얻을 수 있을 것이다.

3. 방사성 금속폐기물의 재활용을 위한 표면제염 Hot 기술실증

가. 서문

방사성 금속폐기물을 재활용하기 위해서는 금속 표면에 오염된 방사성 물질을 우선 제거해야 한다. 이를 표면제염이라 하는데 오염 금속의 특성에 따라 물리적 화학적 및 전기화학적 방법이 적용될 수 있다[3.2.3.1~3]. 적용 방법의 선택 여부는 제염의 효과, 2차 폐기물의 발생량 등을 고려하여 평가해야 한다. 본 연구에서는 1차 년도 기술 현황 분석 및 기초실험을 통하여 표면제염 기술로 SC 화학제염[3.2.3.4], 중성염을 이용한 전해제염[3.2.3.5~6] 및 블라스팅 제염 공정[3.2.3.7]을 선정한 바 있다[3.2.3.8]. 이를 바탕으로 금년도에는 이들의 공정개발과 방사성 시편의 제염실증을 통하여 기술의 성능을 평가하고자 하였다. 이를 위하여 현재 해체프로젝트가 수행되고 있는 TRIGA 시설에서 발생한 오염 시편과 원전의 유지 보수시 인출한 시편을 실증 대상으로 하였다.

나. 표면제염기술 실증시험

(1) 실증 대상 시편

표면제염 실증시편의 특성을 정리하여 Table 3.2.3.1 에 나타내었다. TRIGA에서 인출한 시편은 스테인레스 스틸과 알루미늄 재질의 두 종류인데 시편번호를 각각 TRI-S1 과 TRI-A1으로 표시하였다. 이 시편은 냉각수를 정화하기 위한 수지통의 일부를 절단한 것이며 주변 방사능을 제외한 표면 오염도가 0.5 및 8.5 cps 로서 아주 낮은 오염도를 나타내고 있다. 발전소에서 인출한 시편은 Kori-CV와 Kori-I로 명명하였고, 각각 스테인레스 스틸과 인코넬 재질을 나타낸다. 이들 시편은 1차 냉각수의 안전주입 계통의 check valve 재질이다. 오염의 주 핵종은 Co-60이며 표면 고착성 오염 특성을 나타내고 있다.

Table 3.2.3.1. Radioactive Metal Specimens for the Surface
Decontamination Hot Test

시료번호	총 방사능(cps)	재질	인출 장소
TRI-S2	0.5	304 Stainless steel	TRIGA 냉각수 처리용 수지탱크
TRI-A1	8.5	Aluminum	TRIGA 냉각수 처리용 수지탱크
Kori-CV1	3,148.5	304 Stainless steel	1차 냉각수 안전주입계통 체크밸브
Kori-CV2	15.6	304 Stainless steel	"
Kori-CV3	1,976.3	304 Stainless steel	"
Kori-I1	7,940.3	Inconel	"
Kori-I2	6,086.2	Inconel	"
Kori-I3	6,020.6	Inconel	"
Kori-I4	2,591.6	Inconel	"
Kori-I5	4,440.0	Inconel	"

(2) 표면제염 공정별 시험조건 및 방법

방사성 금속폐기물의 재활용성을 확인하기 위해 선정된 표면제염 공정으로는 SC(sulfuric acid-cerium) 화학제염과 중성염 전해질을 바탕으로 한 전해제염, 그리고 건식 제염방법으로 블라스팅 제염기술들이다.

1차년도에 SC 제염법 및 황산전해질을 이용한 실증 시험을 통하여 자연 방사능 준위까지 제염시킬 수 있었음을 확인한 바 있으나, 2차 폐기물의 처리가 곤란하다는 문제점을 나타내기도 하였다. 금년도에는 몇 가지 다른 시편에 대해 2차 폐기물 발생량이 적은 중성전해질을 이용한 제염공정과 블라스팅 제염기술을 추가로 적용하여 평가하고자 하였다. 이들 제염기술의 시험 조건 및 방법은 다음과 같다.

(가) SC 화학제염 시험

SC 화학제염은 황산 1M 과 50mM Ce^{4+} 를 혼합한 용액을 사용하였고 제염 온도는 80 °C로 하였다. 이때 사용한 시약은 Aldrich 사 제품 $Ce(SO_4)_2$ 를 사용하였다. 방사능 오염시편은 고리 제 2 발전소 안전주입계통 역지밸브의 disk(표면적 = 80cm², 재질 = 스텐레스 강)와 arm (표면적 = 10cm², 재질 = Inconel X-750) 을 사용하였다.

600 cc 의 제염용액을 hot plate 에 올려놓고 저으면서 온도를 80 ~ 90°C 까지 가열한 다음 제염하고자 하는 시편을 침수하여 제염하였다.

(나) 전해제염 시험

1M Na_2SO_4 용액을 전해질로 하고 전류 밀도는 0.05 ~ 0.5mA/cm² 범위에서 실험하였다. 제염 온도는 20 °C 이고 음극은 스텐레스 강을 사용하였다. 제염 시편으로는 고리 제 2 발전소 안전주입계통 역지밸브의 disk arm (표면적 = 10 ~ 13cm², 재질 = Inconel X-750) 을 사용하였다.

(다) 블라스팅 제염시험

블라스팅 제염은 건식 방법을 적용하였으며 연마재로 금강사의 glass bead를 사용하였다. 분사 압력은 4Kg 으로 고정하였다. Fig. 3.2.3.1 에 블라스팅 제염 장치를 나타내었다. 장치는 연마재를 분사시키기 위해 가압하는 compressor, 연마재의 분사와 순환이 이루어지는 주 제염장치, 분진을 제어하는 집진 장치 그리고 장치 작동제어를 위한 제어반으로 구성되어 있다. 연마 노즐은 4개가 선택적으로 작동하며 앞뒤의 이동이 자동 및 수동으로 이루어지도록 되어 있다. 분사된 연마재는 순환되어 재사용할 수 있다. 실험 절차는 다음과 같다.

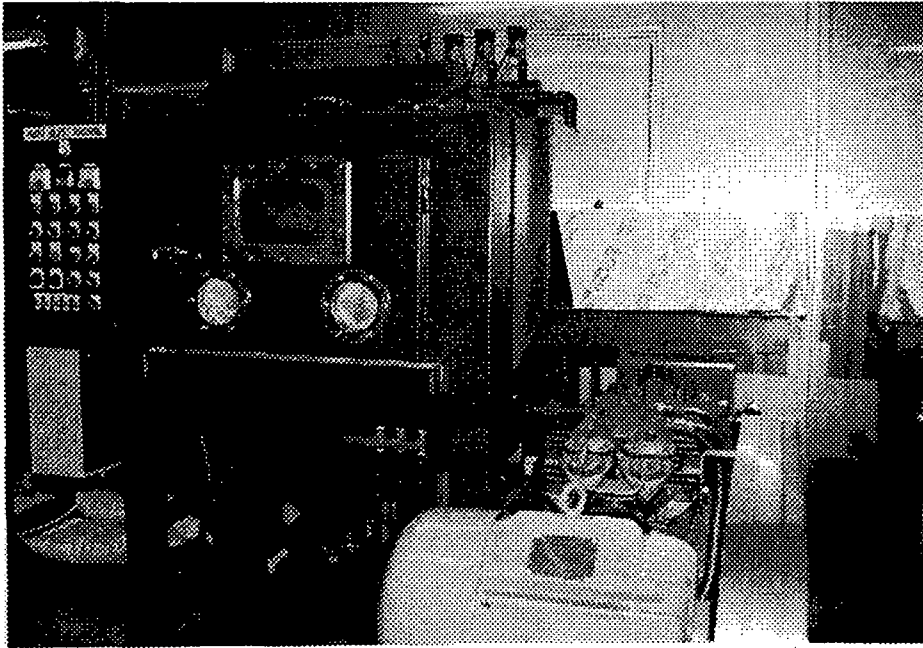


Fig. 3.2.3.1. Photograph Showing the Blasting Decontamination Equipment.

장치의 정면에 있는 문을 열고 방사성 시편을 회전 원판에 위치시킨다. Air compressor를 가동시킨 후 분사노즐을 선택하고 수동 또는 자동 운전 모드를 필요에 따라 설정한다. 자동 모드 경우에는 노즐의 왕복 운동 횟수를 입력하고 연마 시작 버튼을 누르면 자동으로 연마가 이루어진다. 수동 작동의 경우에는 노즐의 위치를 고정시키고 일정한 시간동안 분사시키면 된다. 본 실험에서는 시간별 제염 특성을 확인하기 위해 수동 조작을 하였으며 TRIGA 시편 및 원전시편에 대해 제염효과를 평가하였다.

(3) 잔류 방사능 계측

방사성 금속폐기물 재활용을 위한 잔류방사능 측정 및 평가는 이동형 오염측정기기에 의한 국부오염 평가, 시료채취 및 정밀 측정장비를 사용한 평가, 자동 측정기기를 사용한 평가 및 자동이송/경보시스템에 의한 평가 방법 등이 있다. 금년도의 연구 내용은 소규모 실험실적 제염 및

재활용실험이므로 상기의 두 번째 방법이 적당하다고 판단되었다.

(가) 측정장비

방사성 금속폐기물 재활용을 위한 잔류방사능 측정장비는 γ - spectrometer를 사용하였다. EG&G ORTEC 사 제품 MCA를 사용하였고, 검출기는 3" x 3" 크기의 NaI cristal의 섬광계수기를 주로 사용하였고, 핵종 분석이 필요한 경우는 고순도 Ge 검출기를 사용하였는데, p형 반도체를 사용한 GEM-20180-P이다. 분석을 위한 software는 GammaVision ver 2.3을 사용하였다. 재활용 실험을 위한 시편의 주요 방사능이 주로 Co-60이었기 때문에 Co-60 점선원을 이용하여 에너지 및 효율 보정을 하였다.

(나) 방사능 측정

Table 3.2.3.2는 제염실험에 사용할 방사성 금속폐기물의 표면을 smear 하여 핵종 분석한 표이다. 여기에 나타난 바와 같이 전체 방사능 중 96%가 Co-60으로 오염된 것을 알 수 있다. 따라서 잔류 방사능의 측정은 감도가 좋은 NaI 검출기를 사용하였다.

Table 3.2.3.2. 제염전 시편표면의 핵종 및 방사능 분포

핵종	방사능(μ Ci/ea)	분율	비고
Co-57	1.04E-03	0.4	
Co-58	2.10E-03	0.8	
Co-60	2.48E-01	96.4	
Nb-95	4.51E-06	0.0	
Sb-125	1.09E-03	0.4	
Zn-65	4.96E-03	1.9	
Zr-95	5.77E-05	0.0	
합계	2.57E-01	100.0	

Fig. 3.2.3.2은 제조당시인 1991. 1. 29. 현재 $1.087 \mu\text{Ci}$ ($40,219\text{Bq}$) 인 Co-60 점선원을 가지고 live time 약 1 시간 동안 측정된 스펙트럼이다. 측정시로 방사능을 환산하면 $16,384 \text{ Bq}$ 이 된다. 그런데 Fig. 3.2.3.2에 나타난 방사능 즉 net area 에 의한 방사능은 $1,278.84 \text{ cps}$ 로써 효율이 7.8% 임을 알 수 있다.

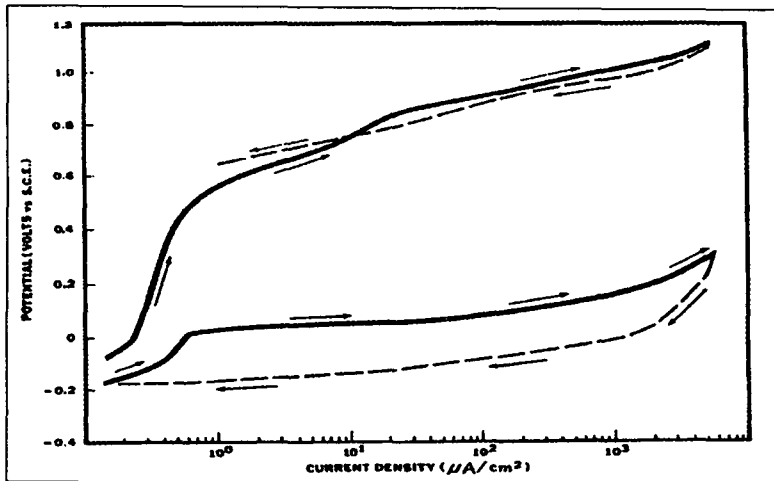


Fig. 3.2.3.2. Gamma Spectrum of Co-60 Standard Source.

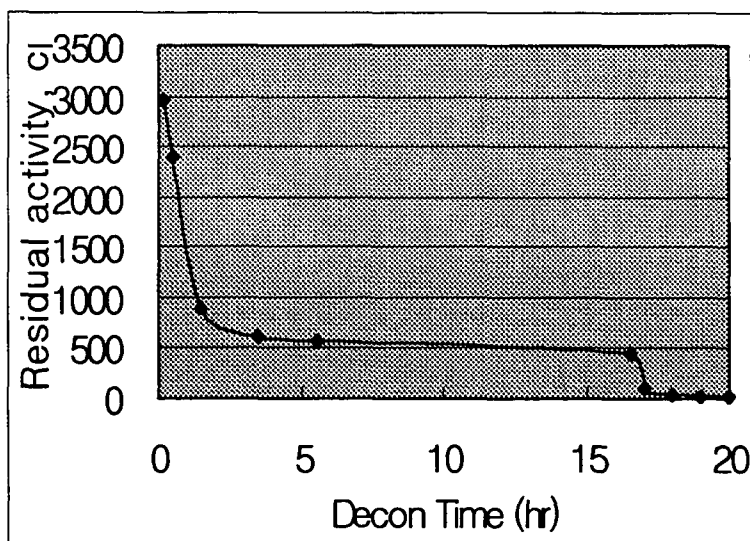
다. 실증시험 결과 및 고찰

(1) SC 화학제염

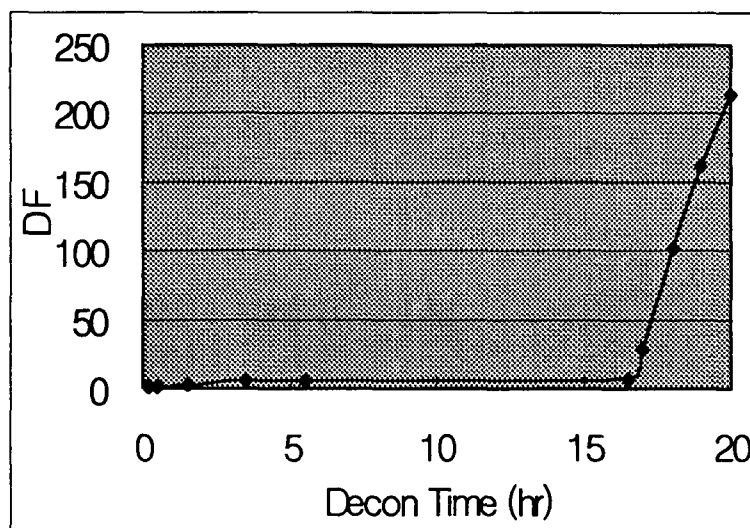
Table 3.2.3.3은 SC 화학제염 실증시험 결과를 요약하였고 이를 도식하여 Figs. 3.2.3.3에 나타내었다.

Table 3.2.3.3. Summary of SC Decontamination Results

제염시간(hr)	잔류 방사능(cps)	제염계수	비고
0.00	3,148.53	0.0	초기 방사능
0.17	2,971.08	1.1	
0.50	2,409.45	1.3	
1.50	895.80	3.5	
3.50	612.43	5.1	
5.50	561.49	5.6	
16.50	451.91	7.0	50mM Ce(IV)추가
17.00	107.25	29.4	
18.00	30.88	102.0	
19.00	19.58	160.8	
20.00	14.77	213.2	
Back ground	6.45	-	



(a)



(b)

Fig. 3.2.3.3. Residual Activities(a) and Decontamination Factors(b) during SC Decontamination

방사성 시편의 잔류방사능의 감소 속도가 매우 느렸으며 16.5시간이 경과한 후에도 제염계수는 7.0으로 매우 낮았다. 여기에 추가로 50mM의 Ce(IV) 이온을 첨가한 후에는 방사능이 급격히 저하되어 20시간 후에는 잔류 방사능을 약 15cps 까지 낮출 수 있었다. 그러나 자연 방사능이 6.45임을 감안하면 추가 제염의 여지가 있는 것으로 평가된다. 방사성 시편의 표면적은 80cm² 이었고, 원판을 절단한 시편이어서 오염표면에 비해 모재의 표면적이 훨씬 큰 것을 사용하였다. 이 경우 제염용액의 시편 표면적당 세리움 이온 몰수는 0.375 mmol/cm² 이며, Ce(IV) 이온의 대부분은 모재 금속을 용해하는데 소모되어 잔류 방사능이 아주 느리게 감소한 것으로 사료된다. 잔류 방사능이 급격히 감소하게 되었을 때의 표면적당 세리움 이온 몰수는 0.75mmol/cm²이었다. Table 3.2.3.4와 Fig. 3.2.3.4 은 시편의 표면적당 세리움 이온 몰수를 3mmol/cm²로 높인 경우의 제염 거동을 나타낸 것이다.

Table 3.2.3.4. Activity Decrease and DF Change During the SC Decontamination.

Decontamination Time (min)	Activity* (cps)	DF
0	9833	1
10	325	30
30	36	273
70	6	1638
110	5	1966

이 경우에는 시편의 잔류 방사능이 아주 빠르게 감소되어 100 분 후에는 5cps이었다. 이로부터 SC 제염의 경우 시편의 단위 표면적당 어느 정도의 세리움 이온 농도가 보장되어야 제염이 효과적임을 알 수 있었다.

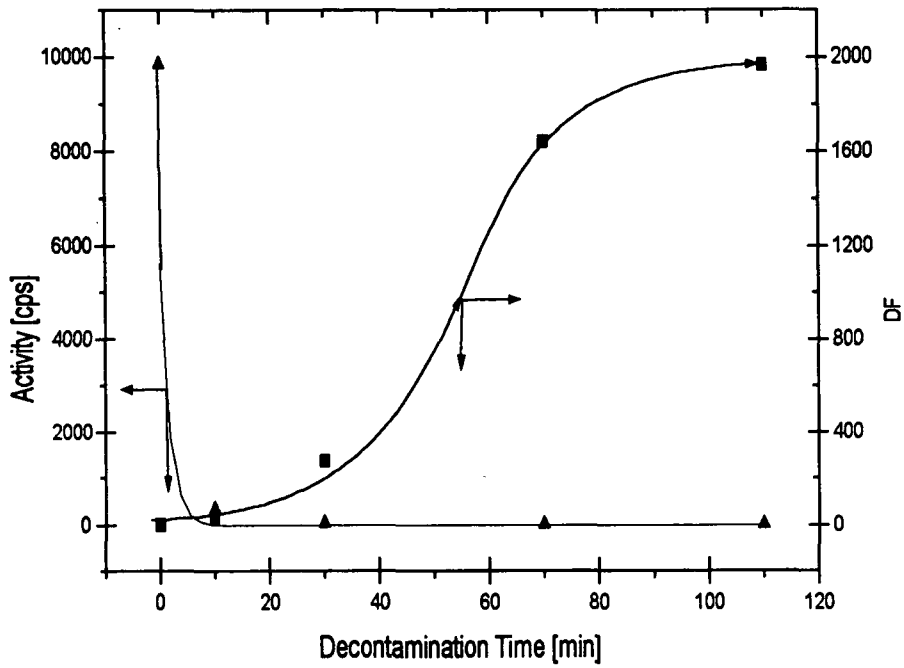


Fig. 3.2.3.4. Residual Activities and Decontamination Factors during SC Decontamination (5 mmol Ce/cm² specimen)

이상에서 SC 제염법으로 금속의 오염 방사능을 효과적으로 제염시킬 수 있음을 확인하였지만, 실제 제염이 진행되는 동안에 소멸된 세리움 이온을 전기화학적으로 재생시켜주는 공정과 세리움 이온의 농도 변화를 측정하는 시스템이 필수적이라고 사료된다.

(2) 전해제염

전해제염시험은 고리 원전에서 인출한 1차 냉각 계통의 인코넬 재질 시편을 이용하였다. 전류 밀도를 0.05 ~ 0.5 A/cm² 로 변화시켰을 때 제염 특성을 요약하여 Table 3.2.3.5에 나타내었다.

Table 3.2.3.5. Summary of the Electropolishing Decontamination Hot Test Results

Decon. Time, min	Residual Activity, cps					DF				
	0.05 A/cm ²	0.15 A/cm ²	0.30 A/cm ²	0.40 A/cm ²	0.50 A/cm ²	0.05 A/cm ²	0.15 A/cm ²	0.30 A/cm ²	0.40 A/cm ²	0.50 A/cm ²
0	7,940.3	6,086.2	6,020.6	2,591.6	4,440.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
5	2,142.9	281.7	94.1	133.2	148.8	3.7	21.6	109.6	19.5	29.8
15	620.9	60.2	23.0	20.3	20.5	12.8	101.2	963.3	128.0	216.2
30	164.1	7.5	5.7	6.0	4.5	48.4	808.3	431.9	434.8	988.9
60	-	5.2	2.9	2.9	3.3	-	1174.9	893.6	881.5	1,357.8
90	64.0					124.0				
180	33.8					234.6				
Surface area of the specimen cm ²	13.3	10.0	10.0	10.0	5.0					

전류 밀도가 0.05A/cm² 인 경우에는 제염속도가 아주 느리나, 0.15A/cm² 이상에서는 60 후에 거의 자연 방사능에 가깝게 제염됨을 알 수 있었다. 제염 거동을 잔류 방사능 분률로 표시하여 Fig.3.2.3.5에 표시하였다.

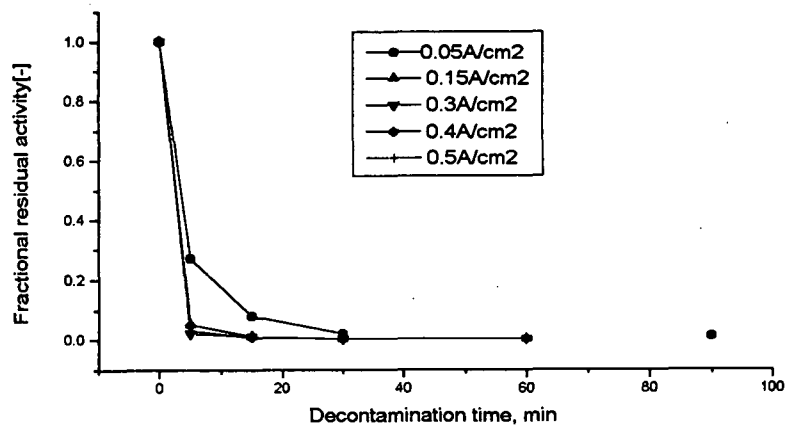


Fig. 3.2.3.5. Fractional Residual Activity Changes for the Various Current Densities

이상의 결과로부터 Na_2SO_4 전해질을 이용한 전해제염의 경우 $0.15 \sim 0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 범위가 적당할 것으로 보인다. Fig.3.2.3.6은 전해제염시편의 제염 전후 표면형태를 나타낸 사진이다.

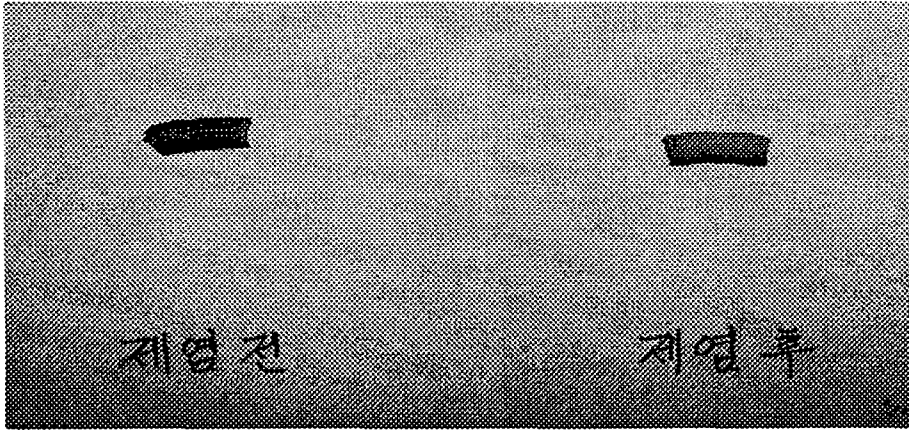


Fig. 3.2.3.6. Photograph of the Specimens Before and After Electropolishing Decontaminations

(3) 건식 블라스팅 제염

(가) TRIGA 시설 금속폐기물 제염

TRIGA 시설의 오염 금속은 노심 주변의 알루미늄, 스테인레스 스틸 등의 방사화 금속을 제외하고는 대부분 금속재질이 느슨한 표면 오염과 낮은 오염도를 나타낸다. 연구로 시설의 대표적 재질인 알루미늄 시편(TRIA2)과 스테인레스 시편(TRIS2)에 대한 블라스팅 제염을 실시하였다. TRIA2의 경우 초기 방사능이 7.91cps 이었으나 5분의 블라스팅 후 0.25cps 로 낮아졌으며, 2차로 같은 시간을 제염한 후에는 1.61cps 로 다시 높아졌는데 이는 오염된 연마재에 의해 재오염된 것으로 판단된다. 또한 TRIS2의 경우도 아주 효과적으로 자연 방사능 준위까지 제염시킬 수 있음을 확인하였다.

(나) 원전 금속폐기물 제염

Table 3.2.3.6에는 고착성 오염의 원전 시편을 블라스팅 방법으로

로 제염한 결과를 요약하였으며 이를 Fig. 3.2.3.7에 도식하였다. Fig. 3.2.3.8은 2종류의 원전 금속폐기물의 블라스팅 제염 전후의 시편상태를 나타낸 것이다. 표면에 페인트 도색된 시편과 도색되지 않은 육면체의 시편은 상단부와 하단부의 오염부분과 나머지 절단 단면을 가지고 있다. 따라서 상단부와 하단부를 교대로 제염하면서 잔류 방사능의 변화를 측정하였다. 각각 5분간의 제염에 의해 페인트 도색면을 포함한 표면 오염물질이 깨끗하게 제거됨을 알 수 있었고, 총 잔류 방사능도 4.1~4.3cps 까지 낮출 수 있었다. 이와 같이 고착성 오염일지라도 단순한 형태의 금속폐기물의 경우에는 건식의 블라스팅 제염이 매우 효과적인 방법이라는 것을 알 수 있었다. 그러나 형태가 복잡하여 연마재의 접촉이 쉽지 않은 경우에는 단독으로 높은 제염효과는 기대하기 어려울 것으로 보인다. 또한 제염후 오염된 연마재를 계속 사용할 경우 재 오염되는 현상이 발견되었는데 이는 블라스팅 후 반드시 초음파 세정이 필요할 것으로 사료된다.

Table 3.2.3.6. Residual Activities and DF Change during A Dry Blasting Decontamination

제염시간 (분)	잔류 방사능, cps		DF	
	윗면	아랫면	윗면	아랫면
0	1976.3	838.4	1	1
1	112.3	68.4	17.6	12.3
3	6.4	5.2	310.7	162.2
5	4.3	4.1	459.6	205.5

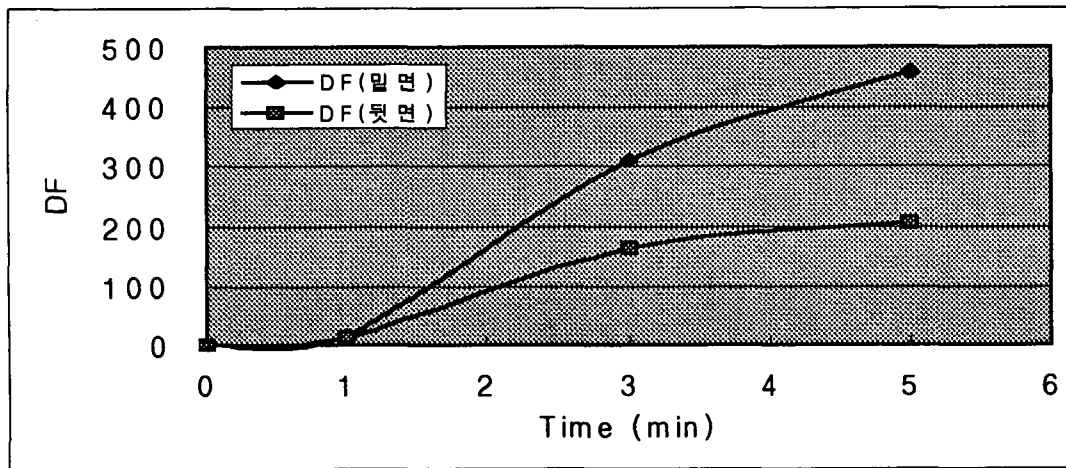


Fig. 3.2.3.7. Decontamination Performances of A Dry Blasting Method

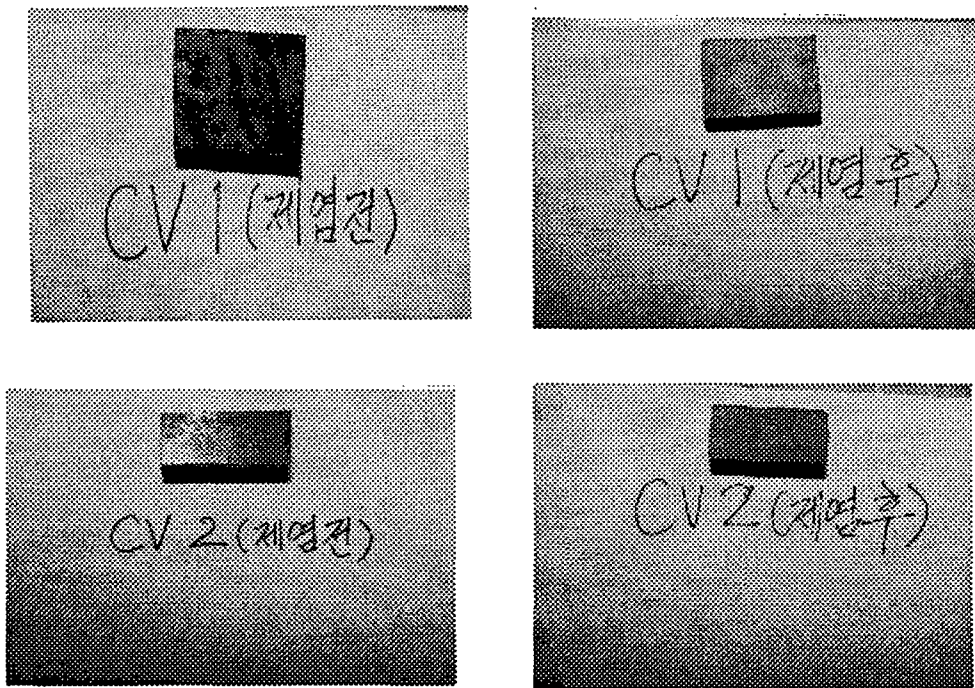


Fig. 3.2.3.8. Photographs of the Specimens Before and After the Dry Blasting Decontamination.

라. 결론

TRIGA 시설해체 금속폐기물 및 원전 금속폐기물을 대상으로 표면 제염 기술실증을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 화학제염기술로서 SC 제염기술은 형상이 복잡한 경우에도 금속폐기물의 표면 오염도를 자연 방사선 준위까지 제염시킬 수 있었다. 그러나 세리움 이온 농도와 금속표면적의 비율이 0.7 이상을 유지해야 하며 연속 운전을 위해서는 세리움이온의 전기화학적 재생공정이 요구되었다.
- (2) 전해 제염공정 중에서 중성전해질 공정인 Na_2SO_4 용액을 이용한 제염에서는 전류 밀도가 $0.15 \sim 0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 일 때 적당하였으며 60분 이내에 고착성 오염의 원전폐기물을 계속 하한치까지 제염할 수 있었다.
- (3) 건식의 블라스팅 제염기술은 느슨한 부착성 오염 뿐만 아니라 단단한 고착성 오염에도 효과적으로 적용될 수 있음을 알 수 있었으나, 연마재에 의한 재오염 문제를 해결하기 위해 연마 후 초음파 세정이 요구되었다.

제 3 절 핵연료주기 고체폐기물 감용 기술

핵연료주기 폐기물은 기체, 액체 및 고체 형태로 발생되며 다양한 물리적, 화학적, 그리고 방사선적 특성을 나타낸다. 핵연료주기 계통 및 공정으로부터 발생하는 각종 방사성폐기물 중 가장 큰 부피를 차지하고, 그 처리에 있어서도 여러 가지 기술적인 난점 및 2 차 폐기물의 발생 등의 문제점을 안고 있는 것은 고체폐기물이라 할 수 있다. 이와 같은 고체폐기물의 부피를 획기적으로 줄일 수 있으며, 2 차 폐기물의 발생, 공정 구성의 어려움 등 여러 가지 부수적인 문제를 해결할 수 있는 미래지향적 기술의 현황을 파악하고 국내 핵연료주기 고체폐기물의 감용에 적합한 기술을 선정하여 단계적 연구개발을 수행하고자 하는 계획을 수립하였다.

이에 따라 풍부한 동일 연구 분야의 경험을 축적하고 있는 외국 기관과의 공동 연구 방안을 협의하고 추진한 결과, 10 여 년 이상 해당 분야에 대한 기술개발 및 응용 경험을 가지고 있는 영국의 AEA Technology plc(이하 AEAT)와 1997년 9월 6일 전격적으로 공동 연구의 범위 및 조건에 합의하게 되었다. 따라서, 한국원자력연구소와 AEAT는 1997년의 제 1 단계 공동 연구를 통해 국내 핵연료주기로부터 발생하는 고체폐기물에 대한 최적 감용 기술 및 공정을 선정하고, 이에 대한 공정 개념 정립 및 사전 개념 설계를 수행하기로 하였다. 또한, 이 제 1 단계 공동 연구를 통하여 향후의 고체폐기물 감용 기술 연구개발 방향을 설정하고 계속 연구개발 협력을 지속해 갈 수 있는 방향을 모색하기로 하였다.

1. 국내 핵연료주기 방사성폐기물 산정

1991년부터 한-카-미 3 국 공동연구로 시작되어 현재 2 단계 연구가 진행중인 경중수로연계핵연료주기(DUPIC)의 핵연료 제조 공정으로부터 발생되는 폐기물은 고체 폐기물과 기체 폐기물로 대별할 수 있다. 고체 방사성폐기물로는 가압형경수로 사용후핵연료 집합체를 구성하고 있는 구조물과 핵연료 피복관이 그 주를 이루고 있다. 또한, 기체 방사성폐기물로는 휘발성 핵종인 H-3, C-14, Kr-85, I-129 등과, 준휘발성 방사성 핵종인 루테튬과 세슘 등이다.

DUPIC 공정은 크게 핵연료 제조 공정, scrap 재순환 공정 및 공정에서 발생된 방사성폐기물을 처리하는 폐기물 처리 공정으로 구분하고 있으며, 그 주요 공정 흐름도 및 물질 수지를 그림 3.3.1에 표시하였다. 또한 방사성폐기물의 분류에 의한 종류별 발생량 및 이에 대한 처리 방법을 표 3.3.1에 나타내었다. DUPIC 공정은 건식 핵연료주기 공정으로서 액체폐기물은 거의 발생되지 않으며, 고체폐기물과 기체폐기물이 거의 주류를 이루고 있다. 탈피복 공정을 거쳐 발생되는 피복관 폐기물의 특성도 재처리에서 발생되는 피복관과는 특성이 상이할 것으로 생각된다.

Table 3.3.1 Classification and Annual Arisings of DUPIC Process Wastes

(Capacity: 400 tU/yr)

분류	준위	형태	처분 포장 용적	비 고
고 체	고준위	Dirty Scraps	7.7 m ³	유리고화체
	중준위	집합체 H/W	35.2 m ³	압축 감용
		피복관	30.4 m ³	시멘트고화체
	저준위	기타 폐기물	76.5 m ³	시멘트고화체
기 체	고준위	Cs, Ru, 분진	32.3 m ³	유리고화체
	중준위	요오드	0.492 m ³	은 침착 제올라이트
		Kr, Xe	264 용기	0.05m ³ 압축용기
	저준위	H-3, C-14	440 드럼	200 l 시멘트드럼

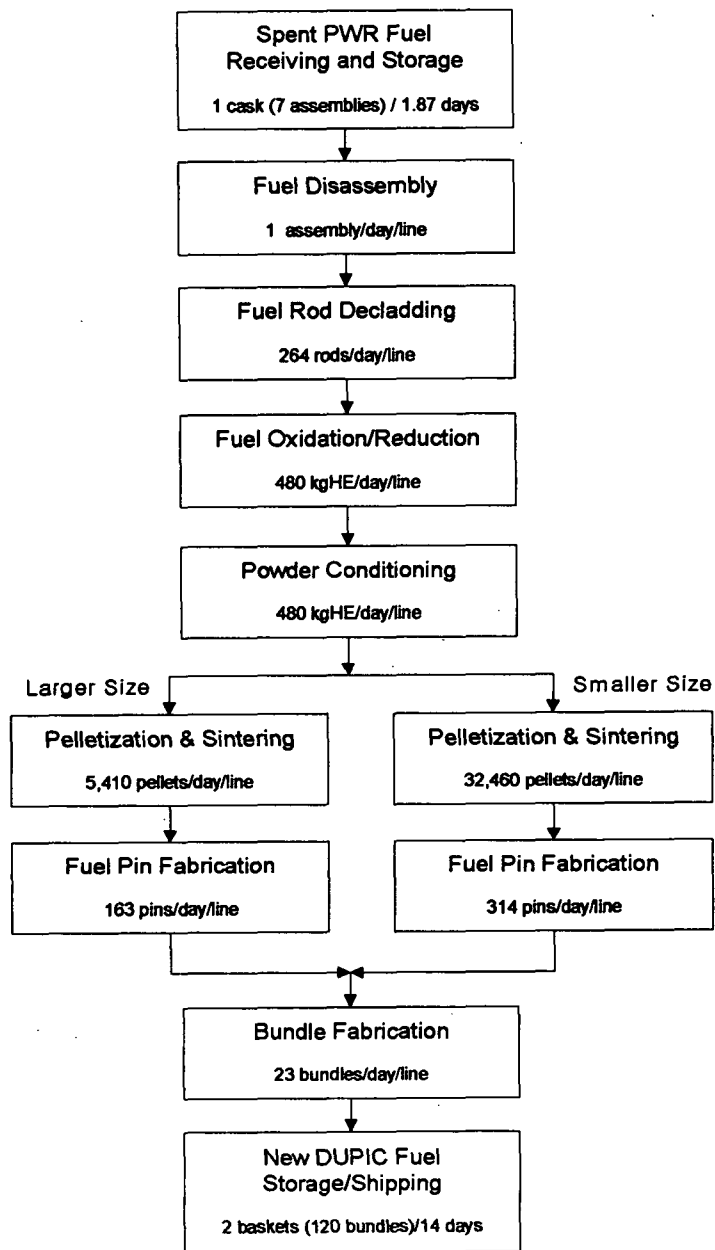


Fig.3.3.1 Material Flow and Balance of DUPIC Process.

2. 국내 핵연료주기 고체폐기물 최적 감용 방안

어떤 폐기물 관리 전략을 확정하기 전에, 앞에서 언급한 여러 가지 기술들에 대한 실용성, 안전성, 환경적인 문제, 그리고 경제성 등에 대한 평가를 수행하여야 한다. 국내 핵연료주기로부터 발생하는 핵연료 피복관 및 집합체 구조물을 처리하기 위해서 위에서 기술한 여러 가지 기술적인 방안들 가운데 한 가지 혹은 몇 가지의 기술 방안을 선택할 수 있으며, 또한 이렇게 선택된 처리 기술 방안의 하위 처리 기술 또한 여러 가지 처리 기술 중에서 선택할 수 있을 것이다.

앞에서 서술한 지르칼로이 피복관의 감용 및 제염 기술에 대한 정성적인 평가에 의하면 시멘트 직접 고정화, 초고압 압축 및 전기화학적 처리 기술을 좀더 검토해 보아야 한다는 결론을 얻을 수 있다. 국내 핵연료주기로부터 발생이 예상되는 핵연료 피복관의 처리를 위한 총체적인 기술 방안을 그림 3.3.2에 나타내었으며, 각 하부 단위의 기술 방안을 숫자로 나타내었듯이 총 7 가지의 처리 기술 방안을 상정할 수 있다. 각 하부 기술 방안에 대한 간단한 공정도를 그림 3.3.3에서부터 그림 3.3.9까지 도시하였다. 블록 공정도는 각 기술 방안의 주요 공정 단계(단위 공정)를 나타낸다.

1 번째 기술 방안(Option 1)은 그림 3.3.3에 나타나 있는 바와 같이 시멘트 매질 속에 핵연료 피복관을 직접 고화하는 방안이다. 피복관과 핵연료 구조물을 혼합하여 시멘트 고화된 폐기물의 부피는 600 톤(U)/년 시설 용량일 경우 약 306 m³/년 정도가 된다. 피복관과 구조물을 분리하여 처리할 경우, 피복관만을 직접 시멘트 고정화한 폐기물의 부피는 약 253 m³/년 정도가 될 것이다. 핵연료 구조물의 크기가 상당히 크기 때문에 직접 시멘트 고화에 의해 처리된 폐기물 부피는 사용된 용기의 크기 및 형태에 상당히 좌우된다.

2 번째 기술 방안(Option 2)은 핵연료 피복관을 초고압 압축한 후에 시멘트 고화하는 방법으로 그 공정도는 그림 3.3.4와 같다. 피복관을 압축

용기 속에 포장하여 초고압 압축한 후, 나라에 따라 펠렛, 펄 등으로 부르는 초고압으로 압축된 폐기물을 처분용기에 이중 포장한다. 몇 개의 압축된 폐기물을 동일한 용기에 이중 포장할 수 있는가 하는 것은 감용률 및 사용되는 처분용기에 따라 다르다.

압축용기로는 200L 드럼을 선택하고, 처분용기로는 500L 드럼을 선택하는 것이 가장 적절한 용기 선택이라 생각된다. 영국 BNFL의 WTC 운영을 위해 용기를 바로 이와 같이 선택하였다. 초고압 압축시킨 폐기물은 시멘트로 고화하고, 처분용기의 오염 여부를 탐지한 후 중간 저장하고, 첫 번째 기술 방안에서 기술한 것과 같은 방법으로 최종 처분한다. 피복관만을 초고압 압축하였을 경우 처분 폐기물의 부피는 이중 포장한 부피로 계산하여 600톤(U)/년의 시설 용량인 경우 약 60 m³/년 정도가 될 것이다. 여기에서 핵연료 집합체 구조물은 피복관과 별도로 시멘트 고화할 경우 처분을 위한 최종 부피는 약 117 m³/년 정도가 될 것이다.

핵연료 구조물을 단독으로 초고압 압축하여 얻을 수 있는 감용 정도는 상당히 미미할 것으로 생각되며, 따라서 초고압 압축은 구조물에 대해서는 바람직한 감용 방안이 아닐 것이다. 피복관과 구조물을 혼합하여 초고압 압축한다면 적어도 전체적인 감용률은 2 이상이 될 것이며, 처분을 위한 최종적인 폐기물 부피는 약 150 m³/년 정도가 될 것이다. 그러므로 이러한 2 가지 방안에 의해 감용된 폐기물의 최종 처분 부피는 거의 같으며, 어느 방안이 더욱 적절한 방안이 될 수 있는가를 선택하는 것은 좀더 심도 있는 검토를 필요로 한다. 특히, 구조물을 시멘트 고화한 부피에 대해 용기의 선택이 상당한 영향을 주게 되므로, 용기의 선택에 대해 좀더 철저한 검토를 하여야 한다.

3 번째 기술 방안(Option 3)에 대한 주요 공정 단계를 그림 3.3.5에 나타내었으며, 이 기술 방안과 위의 2 가지 기술 방안의 차이점은 직접 시멘트 고화 단계 전에 제염 공정이 포함되어 있다는 것이다.

4 번째 기술 방안(Option 4)을 그림 3.3.6에 도식화하였는데, 3 번째

기술 방안과의 차이점은 피복관을 초고압 압축하고 제염한 후 이중 포장한다는 점이다. 이 공정으로부터 발생하는 액체폐기물에 대한 처리 및 처분 부피 등 관련 사항은 3 번째 기술 방안에서 언급한 사항과 동일하다. 그리고 핵연료 구조물의 처리 방안은 2 번째 기술 방안과 동일하다.

5 번째 기술 방안은 지르칼로이 피복관을 완전히 용해시키는 방법으로 그림 3.3.7에 도식화하여 표시하였다. 이 기술 방안은 전기화학적 공정으로 피복관을 완전히 용해시키는 방법을 말한다. 여기에 사용되는 공정은 전기화학적 제염을 위한 공정과 동일한 공정은 아니지만 상당히 유사한 공정이다. 이 공정에서 발생하는 액체폐기물은 위에서 언급한 방법으로 처리될 것이다. 이 경우 피복관 처리로부터 발생하는 고체폐기물 부피는 약 52 m³/년 정도 될 것이다. 핵연료 구조물은 위에서 언급한 것처럼 별도의 처리 공정을 필요로 한다.

기술 방안 6a(그림 3.3.8)는 기술 방안 3과 유사하고, 기술 방안 6b(그림 3.3.9)는 기술 방안 4와 매우 유사하나, 그 차이점은 잔류 핵연료를 제거하는 동안 상당량의 핵연료 피복관 물질이 함께 용해된다는 것이다. 그 외의 모든 다른 공정은 동일하다. 핵연료 피복관의 제염 및 부분 용해를 구분하기 위하여 이 기술 방안들을 포함시켰다. 실제적으로 이 기술 방안들은 서로 구분하기가 곤란하다.

지금까지 위에서 기술한 기술 방안에 의해 피복관을 처리하였을 경우 발생하는 폐기물의 부피를 표 3.3.2에 요약하였다. 단지 고체폐기물의 감용만을 고려하였을 경우 시멘트 직접 고화 방법보다는 초고압 압축이나 전기화학적 용해 방안이 폐기물의 감용률 측면에서 훨씬 유리한 것으로 나타나 있다. 그러나 폐기물의 처리 방안을 선택하기 위해서는 앞에서도 언급하였듯이 폐기물 감용률 외에도 많은 고려 인자들이 서로 유기적으로 연관되어 있음을 상기하여야 한다.

Table 3.3.2 Estimates of Waste Arisings for Technological Treatment Options

기술 방안	폐기물 종류	발생 부피 (m ³)
시멘트 직접 고화	피복관 + 집합체 구조물	306
	피복관	253
	집합체 구조물	117
초고압 압축	피복관 + 집합체 구조물	150
	피복관	60
	집합체 구조물	117
전기화학적 용해	피복관 + 집합체 구조물	N/A
	피복관	53
	집합체 구조물	117

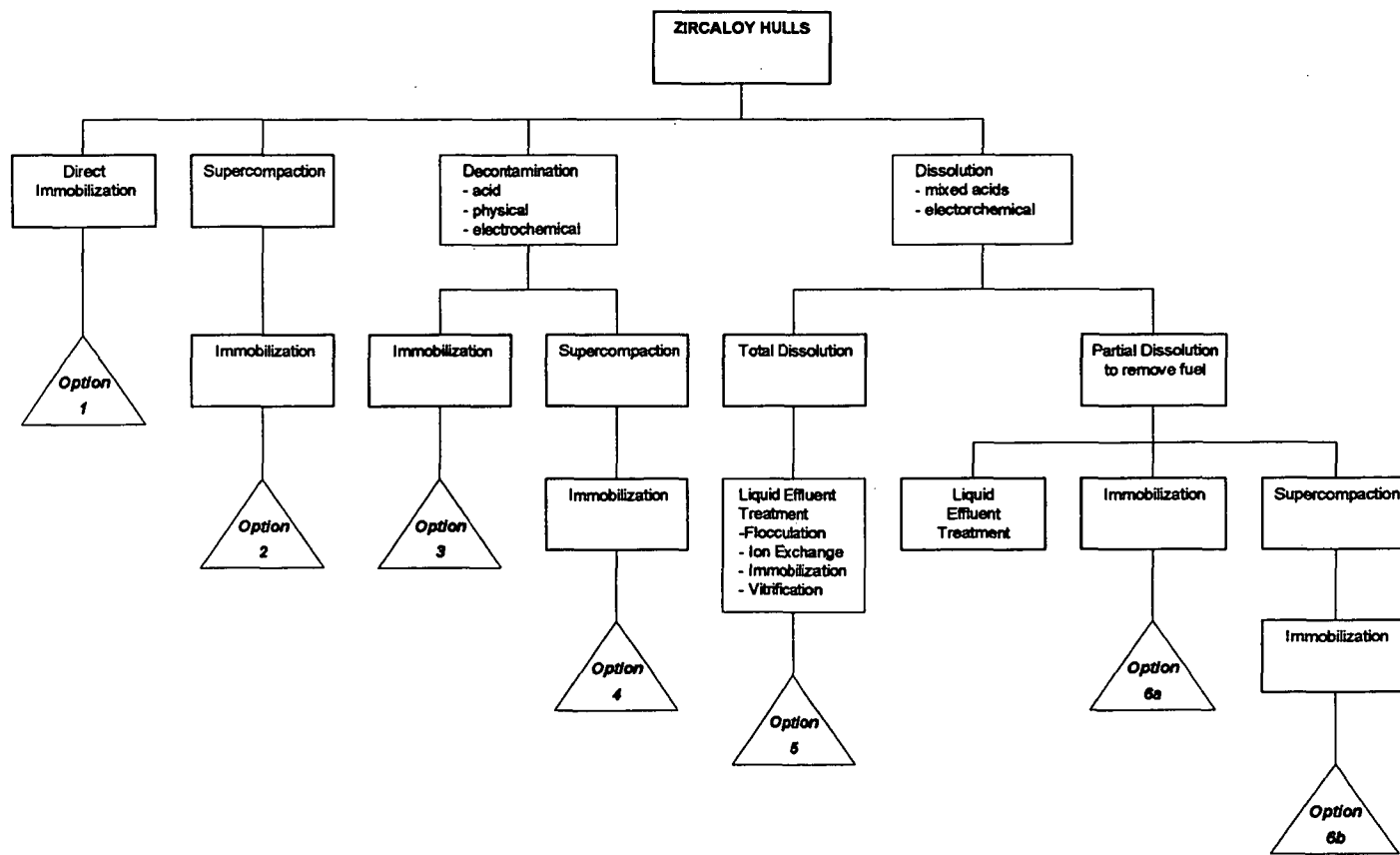


Fig. 3.3.2 Generic Options for Dealing with Zircaloy Hulls.

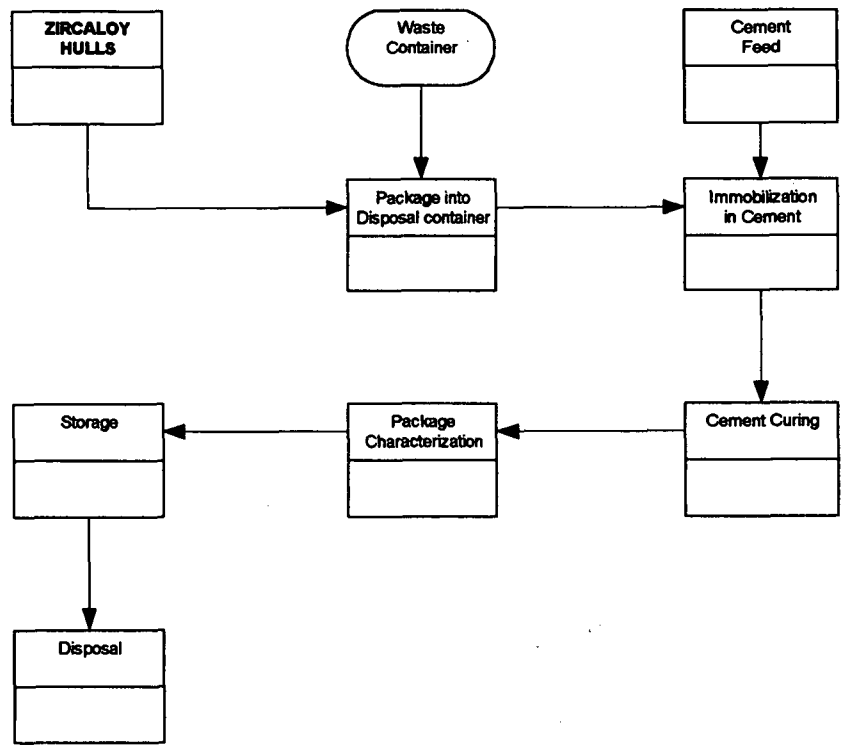


Fig. 3.3.3 Option 1 - Direct Immobilization.

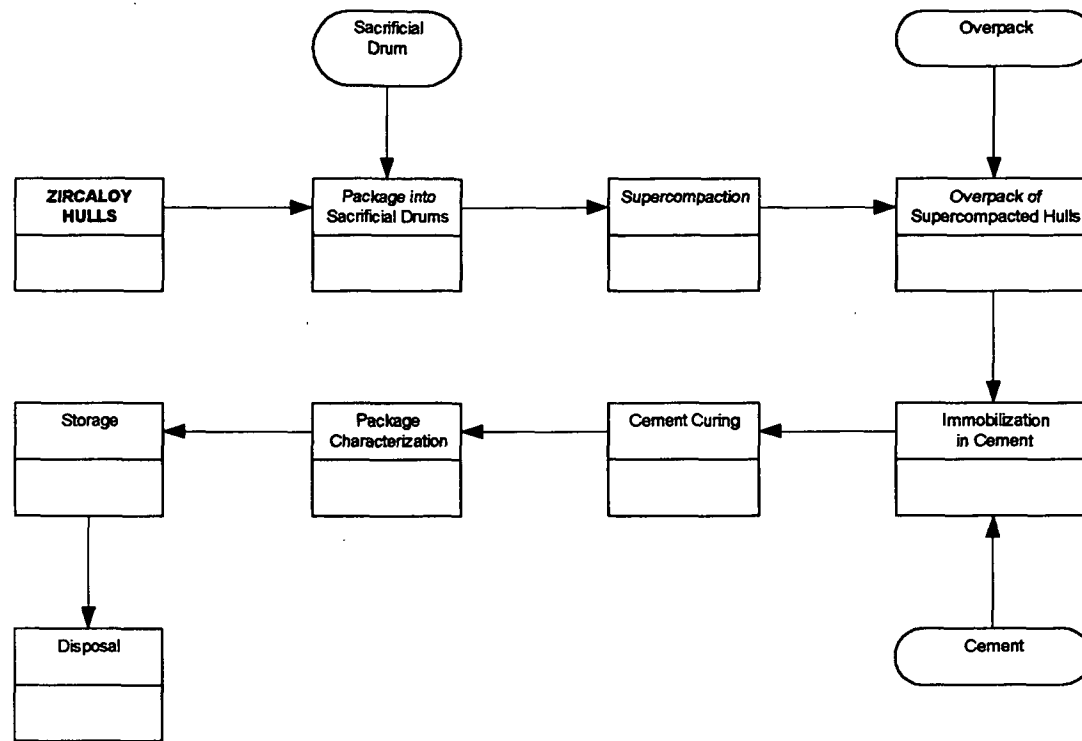


Fig. 3.3.4 Option 2 - Supercompaction and Immobilization.

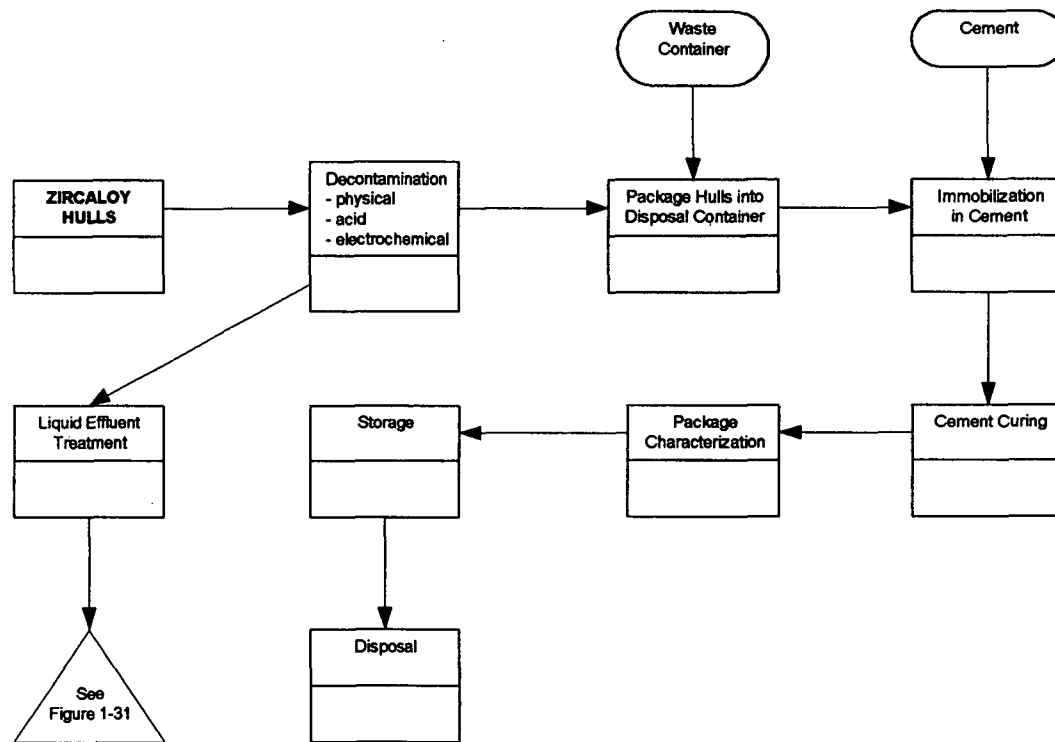


Fig. 3.3.5 Option 3 - Decontamination and Immobilization.

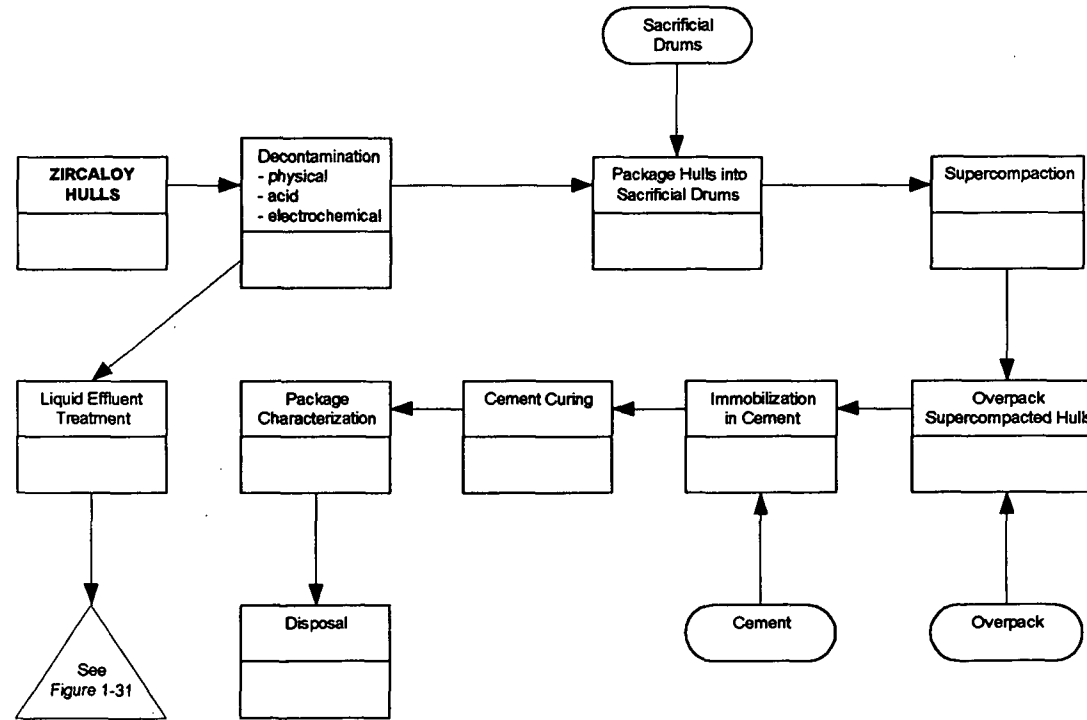


Fig. 3.3.6 Option 4 - Decontamination, Supercompaction and Immobilization.

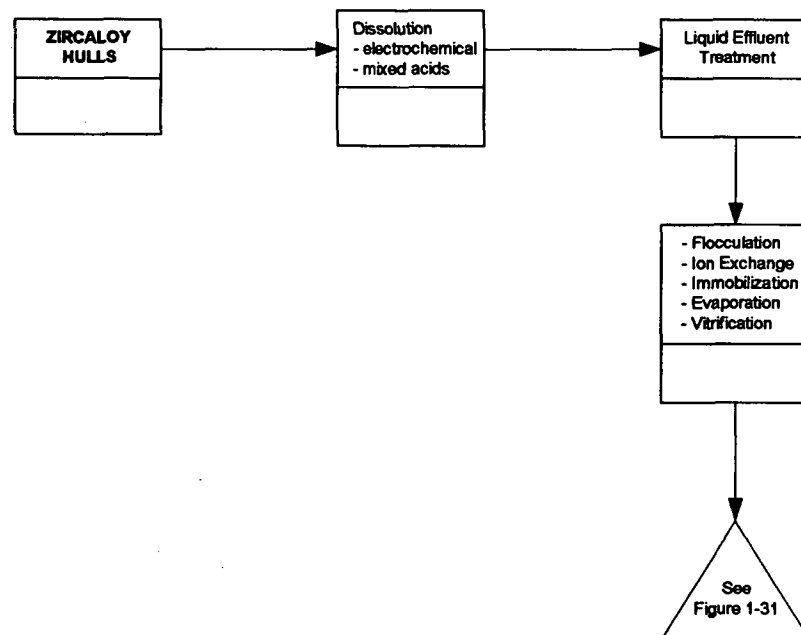


Fig. 3.3.7 Option 5 - Total Dissolution.

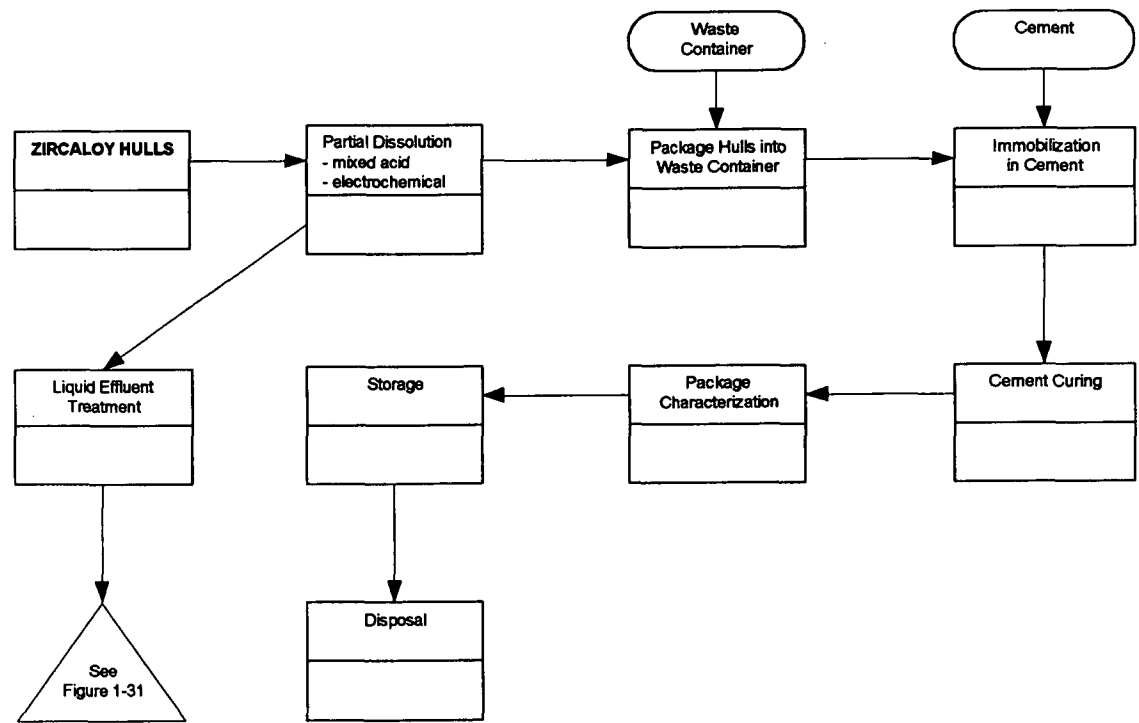


Fig. 3.3.8 Option 6A - Partial Dissolution and Immobilization

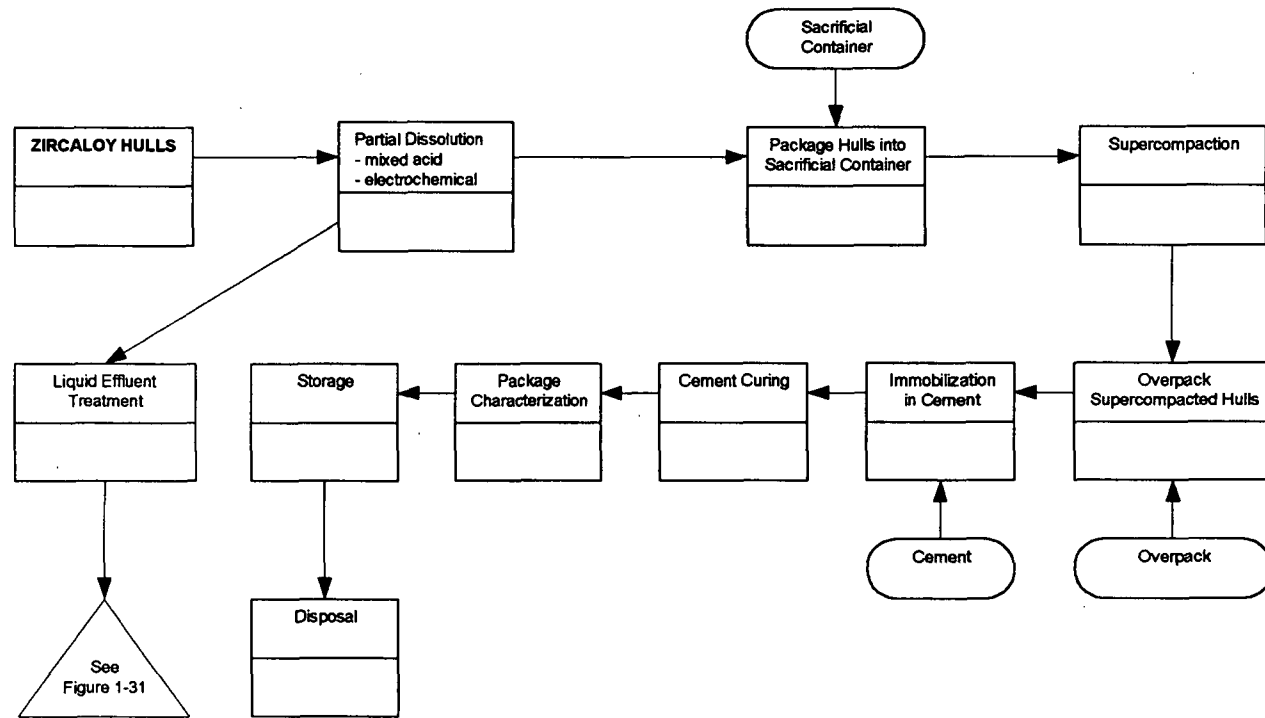


Fig. 3.3.9 Option 6B - Partial Dissolution, Supercompaction, and Immobilization.

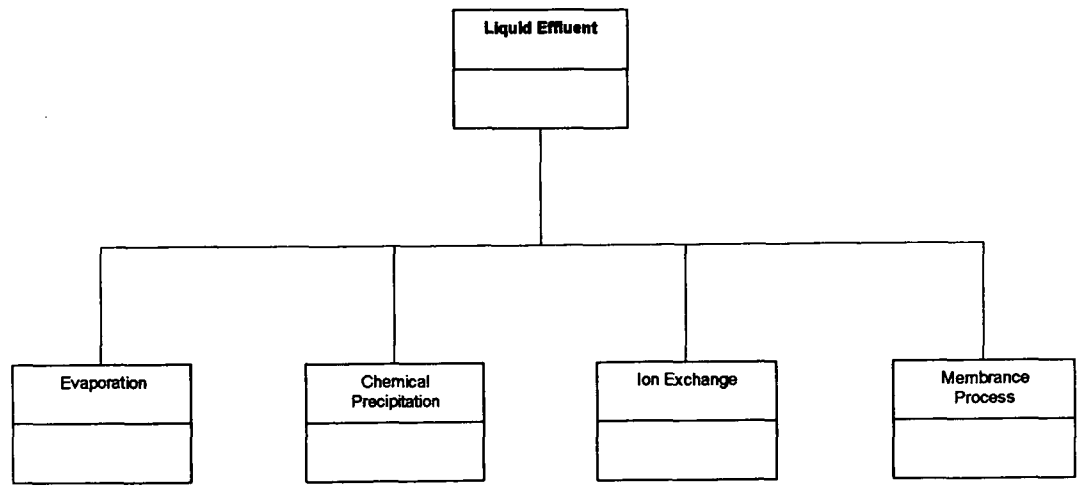


Fig. 3.3.10 Generic Options for the Treatment of Liquid Effluent from Decontamination/Dissolution of Zircaloy.

3. 사용후핵연료 피복관의 전기화학적 제염 실험

핵연료주기 알파폐기물로부터 알파 오염 물질을 제거하는 전처리 방법으로는 전통적인 질산 용해 공정 외에도 여러 가지 유·무기산에 의한 제염 공정 및 전기화학적 방법을 사용하는 제염 공정이 적용되고 있다. 이들 전처리 제염 공정의 적용에 의한 피복관 절편의 표면에 형성된 산화물 및 방사성 오염물질의 제거를 통해서 TRU 폐기물을 일반 방사성폐기물로 전환시킬 수 있을 뿐만 아니라 원자력 산업에서 제한적으로 재활용할 수 있는 물질로 전환이 가능하다.

가. 실험

(1) 실험 장치

질산 및 질산-Ag(II) 제염공정을 적용하여 사용후핵연료 피복관 절편의 방사성 제염 실험 시험을 수행하였으며, 이때 사용한 실험 장치를 그림 3.3.11에 나타내었다. 본 실험에서는 초우라늄 물질을 함유하는 폐기물인 사용후핵연료 피복관 절편을 사용하기 때문에 글로브박스 내에 실험 장치를 설치하여 알파방사능을 띤 입자 등이 외부로 새어나오지 않도록 배려하였다.

(2) 사용후핵연료 피복관 시편의 준비

본 실험에 사용된 사용후핵연료 피복관의 시편은 한국원자력 연구소의 조사후시험시설에 보관중인 핵연료봉 절편(Rod No. J44-H08)으로부터 1 mm 크기로 절단하여 인출하였으며, 연소도에 따라 세 종류의 시편을 준비하였다. 연소도는 각각 약 17, 27 및 38 GWD/MTU 이다.

(3) 실험 조건 및 절차

본 연구에서는 질산만 단독으로 존재할 때와 질산 내에서 전기화학적

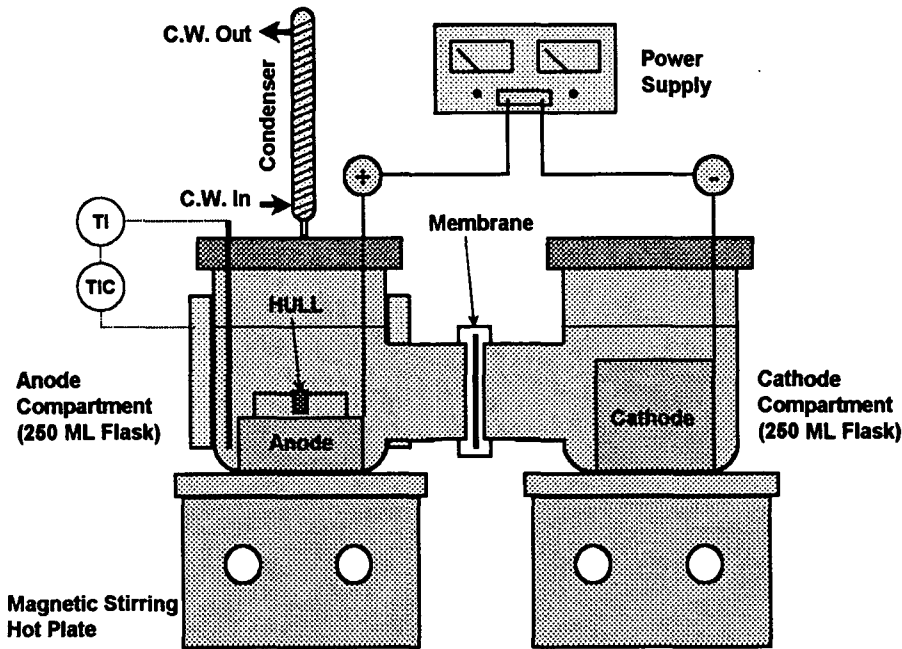


그림 3.3.11 Experimental Apparatus for the Decontamination of Spent Fuel Cladding Hull

으로 재생되는 Ag(II)가 공존하는 2 가지 경우를 비교 평가하기 위한 실험을 수행하였다.

질산만 단독으로 존재하는 경우에는 전해조의 양극부에 질산을 150 ml를 채운 후 실험 온도로 유지시킨 다음 사용후핵연료 피복관 시편을 투입하여 방사성 제염 실험을 수행하였다. 이때 실험 조건으로 질산의 농도는 6M을 사용하였으며, 제염 온도를 30 및 70 °C의 2 가지로 변화시켜 그 영향을 조사하였다.

질산 내에서 전기화학적으로 재생되는 Ag(II)에 의한 제염 실증 실험에 있어서는 가해주는 전류의 크기, 질산의 농도, 온도 및 AgNO₃의 농도 변화가 제염효율에 미치는 영향을 조사하였다. 본 실험에 사용된 전류의 범위는 100~400 mA, 질산의 농도 범위는 3~8 M, 온도 범위는 30~70 °C, AgNO₃의 농도 범위는 0.1~0.5 M이었다. 실험 조건에 따라 우선 양극 전해조 내에 3~8 M 질산 및 음극 전해조 내에 6 M 질산 150 ml를 채웠다.

이때 양극 전해질에는 실험 조건에 따라 0.1~0.5 M AgNO_3 가 되도록 조절하였다. 용액의 온도가 실험 온도에 도달되면 준비한 시편을 투입함과 동시에 전원 공급 장치로 일정한 전류를 흘려 보내면서 제염 거동을 파악하기 위해 일정 시간 간격으로 시료를 채취하였다.

(4) 분석

여러 가지 제염 조건에서 피복관 절편의 알파방사능 및 감마방사능에 대한 제염 효과를 조사하기 위해 제염 전 및 제염 후 시편의 총 알파방사능 (gross alpha activity) 및 감마방사능을 측정하여 이로부터 제염 계수를 계산하였다.

일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 적절한 전처리 후에 액체 시료의 총 알파방사능 및 감마방사능을 분석하였다. 총 알파방사능의 분석을 위해서 액체 시료 0.5 ml를 플라멧에 균일하게 채운 다음 건조시켜 알파 계측기를 사용하여 알파 방출제를 계수하였다. 감마방사능은 핵종 분석기를 사용하여 시료 중에 포함된 핵종과 그 방사능을 측정하였다.

나. 실험 결과 및 고찰

(1) 피복관의 방사능 분포

Gross- α 및 핵종 분석을 통하여 본 실험에서 사용한 피복관 절편의 방사능 준위 및 핵종별 분포를 조사하였다. 사용후핵연료의 연소도가 낮을수록 Gross- α 방사능 준위는 낮은 것으로 나타났으며, 가장 연소도가 높은 시편들의 경우에 있어서는 연료 입자의 부착 정도가 균일하지 않음으로 인하여 알파방사능 준위에 많은 차이를 보였다. 따라서 제염에 의한 알파방사능의 제거에 있어서 이러한 차이가 제염 효율에 영향을 미칠 수도 있음을 짐작할 수 있다.

또한 본 실험에 사용된 피복관 시편의 제염 전 핵종 분석 결과로부터 계산한 감마방사능 분포를 표 3.3.3에 수록하였다. 이 결과로부터 방사능

Table 3.3.3 Gamma-Activity Distribution of the Spect Fuel Cladding Hull Specimen

Hull No. Radio- nuclides	% Activity														
	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10	H-11	H-12	M-1	L-1	Average
Ce-144	3.2	3.2	2.6	3.3	3.0	3.1	3.1	2.9	2.8	2.9	3.3	3.4	3.2	3.7	3.1
Cs-134	9.7	8.9	9.2	10.7	9.5	9.3	9.4	9.5	9.0	10.4	8.8	10.5	7.4	6.4	9.2
Cs-137	30.4	27.8	28.8	33.2	29.6	29.1	28.9	29.5	28.1	32.0	28.5	32.7	31.9	36.8	30.5
Ru-106	11.9	11.1	11.3	12.0	11.3	11.3	11.4	11.6	11.1	11.3	10.5	11.7	9.7	7.6	11.0
Sb-125	43.2	47.0	46.2	39.4	44.8	45.4	45.2	44.7	47.0	41.5	47.1	40.1	46.1	43.6	44.4
Zr-95	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	-	0.2
Co-60	1.3	1.5	1.4	1.2	1.3	1.4	1.4	1.3	1.5	1.3	1.4	1.2	1.3	1.8	1.4
Mn-54	0.2	0.3	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

준위의 98.4 %는 핵분열생성물에 의해 이루어지며, 방사화 생성물의 기여는 전체의 1.6 %로써 매우 미미함을 알 수 있다. 핵연료의 연소도에 의한 핵종 분포의 차이는 그다지 크지 않았으나, 연소도가 낮아질수록 Cs¹³⁴ 및 Ru¹⁰⁶의 분율은 작아지는 반면에 Ce¹⁴⁴, Cs¹³⁷ 및 Co⁶⁰의 분율은 증가하는 경향을 보였다. 표 3.3.3에 수록하지는 않았지만 Eu¹⁵⁴, Nb⁹⁵ 및 Co⁵⁷와 같은 핵종들이 미량 검출되었다. 전체적으로 검출된 여러 핵종의 감마방사능에 대한 기여도는 Sb¹²⁵ > Cs¹³⁷ > Ru¹⁰⁶ > Cs¹³⁴ > Ce¹⁴⁴ > Co⁶⁰ > Zr⁹⁵/Mn⁵⁴의 순서로 나타나고 있다.

(2) 피복관의 제염

(가) 질산에 의한 제염

질산 용액만 단독으로 존재할 시의 제염 효과를 조사하기 위하여 질산의 농도를 6 M로 고정시키고, 제염 온도를 30 °C 및 70 °C로 변화시켜 가며 연소도가 38 GWD/MTU인 핵연료 피복관 시편에 대하여 그 영향을 평가하였다. 표 3.3.4에 제염 실험 결과를 수록하였다.

Table 3.3.4 Decontamination Results of the Cladding Hull Specimen in 6 M of Nitric Acid for Two Different Temperatures

Hull No.	% Removal of Gross- α Activity	% Removal of γ -Activity								
		Fission Products						Activation Products		Total
		Ce ¹⁴⁴	Cs ¹³⁴	Cs ¹³⁷	Ru ¹⁰⁶	Sb ¹²⁵	Zr ⁹⁵	Co ⁶⁰	Mn ⁵⁴	
H-1 ^a	89.3	30.4	22.5	9.3	14.2	6.1	-	4.5	17.6	10.4
H-4 ^b	84.2	16.7	11.4	6.4	18.8	8.7	17.2	3.7	-	9.7

주: ^a 제염온도 : 70 °C, ^b 제염온도 : 30 °C

제염 온도가 증가함에 따라 알파 및 감마방사능의 제거율은 대체적으로 증가하는 것을 보여주고 있다. 온도가 30 °C 에서 70 °C로 증가함에 따라 알파방사능 제거율은 84.2% 에서 89.3%로 증진되어 온도의 영향을 많이 받는 반면에 감마방사능의 제거율은 9.7 %에서 10.4%로 약간 증가되는 것으로 보아 온도의 영향이 그리 크지 않음을 알 수 있다.

Biddle 등은 고속로 사용후핵연료 피복관에 대하여 질산만에 의한 제염 시 온도가 감소함에 따라 제염 효과가 급격하게 감소한다고 하였으며, 본 실험 결과는 이들의 결과와 비교적 일치한다고 할 수 있다.

(나) 질산-Ag(II)에 의한 제염

질산 용액 내에서 전기화학적으로 재생되는 Ag(II)가 공존하는 제염 공정에 의한 사용후핵연료 피복관의 제염 효과를 조사하였다. 이를 위해 연소도가 38, 27, 17 GWD/MTU인 세 종류의 피복관 시편을 사용하여 Ag(II)를 생성시키는데 필요한 전류, 전해질로 사용되는 질산의 농도, 온도 및 Ag(II)의 생성 원료인 AgNO₃의 농도의 변화가 제염 효율에 미치는 영향을 평가하였다.

전류의 영향

0.5 M의 AgNO₃ 가 포함된 30 °C, 6 M 질산 용액에서 전류를 100, 200, 400 mA로 변화시켜가며 연소도가 38 GWD/MTU인 피복관의 제염 효

과를 조사하였다. 이 실험에 의한 총 알파방사능 및 감마방사능의 제거 결과를 표 3.3.5에 수록하였다. 이 결과로부터 총 알파방사능은 92.8 ~ 96.6 %, 총 감마방사능은 20.3 ~ 30 %의 제거율을 나타내었다. 전류가 증가함에 따라 총 알파방사능의 제거율은 증가하였으며, 이 제거율로부터 제염 계수를 구하여 그 결과를 그림 3.3.12에 수록하였다. 마찬가지로 그림 3.3.12에 수록한 바와 같이 전류가 증가함에 따라 전체 감마방사능의 제거율도 증가하는 경향을 보여주었다. 그러나 핵종별 제거율은 핵종별로 많은 차이를 보여주고 있다. 핵종들 대부분이 전류가 증가함에 따라 제거율도 증가하는 경향을 보여주고 있으나 Mn⁵⁴ 및 Zr⁹⁵는 일정한 경향을 보여주지 않고 있다. 핵분열 생성물로는 Cs¹³⁷과 Sb¹²⁵가, 방사화 생성물로는 Co⁶⁰의 제거율이 평균적인 감마방사능의 제거율에 미치지 못하며, 동일한 연소도를 갖는 피복관 시편에 대해서는 이와 같은 결과를 보였다.

질산-Ag(II) 공정에 의한 제염 효율을 질산만을 사용한 공정의 제염 효율과 비교하여 보면, 동일한 제염 시간을 적용하였을 때 총 알파방사능 및 감마방사능의 제거율이 상당히 증진됨을 표 3.3.4와 표 3.3.5를 비교함

Table 3.3.5 Decontamination Results of the Cladding Hull Specimen in 6 M of Nitric Acid with 0.5 M of AgNO₃ at 30 °C for Three Different Applied Currents

Hull No.	% Removal of Gross- α Activity	% Removal of γ -Activity								
		Fission Products						Activation Products		Total
		Ce ¹⁴⁴	Cs ¹³⁴	Cs ¹³⁷	Ru ¹⁰⁶	Sb ¹²⁵	Zr ⁹⁵	Co ⁶⁰	Mn ⁵⁴	
H-8 ^{a)}	92.8	38.9	30.5	14.3	34.4	17.3	43.6	12.7	23.7	20.3
H-10 ^{b)}	95.0	48.4	35.4	22.4	33.6	17.6	24.5	15.1	40.9	23.8
H-12 ^{c)}	96.6	55.0	43.0	30.5	43.3	20.6	29.6	19.3	31.4	30.0

주: a) 전류 : 100 mA, b) 전류 : 200 mA, c) 전류 : 400 mA

으로써 알 수 있다. 질산만을 사용한 경우에는 온도 70 °C에서조차도 총

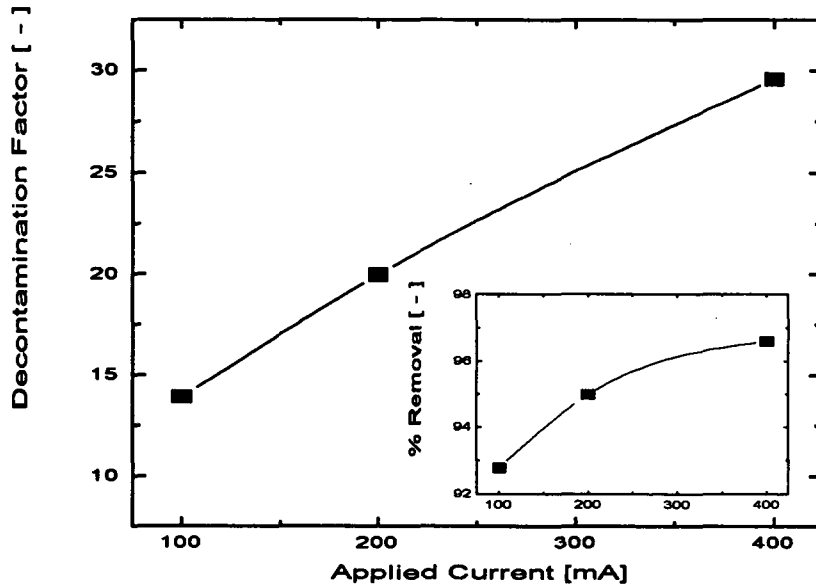


Fig. 3.3.12 Effect of Applied Current on Decontamination of Gross α -Activity from the Spent Fuel Cladding Hull in 6 M of Nitric Acid with 0.5 M of AgNO_3 at 30 °C.

알파방사능 제거율이 90 %를 넘지 못하는 반면에 질산- $\text{Ag}(\text{II})$ 를 사용하는 경우에는 온도 30 °C에서도 90 %를 넘는 결과를 보여주었다. 이는 산화력이 강한 $\text{Ag}(\text{II})$ 가 방사성 물질 및 모재와 반응하여 방사성 물질을 용출함으로써 제염 효과를 증진시킨 결과로 해석된다.

30 °C의 6 M 질산에서의 제염 거동과 동일하지만 0.5 M AgNO_3 를 포함하고 있는 용액에 400 mA의 일정 전류를 흘려주면서 알파 방사능의 제염 거동을 그림 3.3.13에서 비교하였다. 질산만을 사용한 제염 공정은 제염 시간의 경과에 따라 제거율이 일정한 속도로 감소하며 2 시간의 제염을 통해 약 84 %가 제거(제염 계수: 6.3)되는데 비해 질산- $\text{Ag}(\text{II})$ 공정에서는 짧은 시간 내에 α -방사능의 제거가 급속히 이루어지고 2 시간의 제염을 통해 약 97 %가 제거(제염 계수: 29.6) 됨으로써 최종적으로 훨씬 제염 효율이 좋은 것을 알 수 있다.

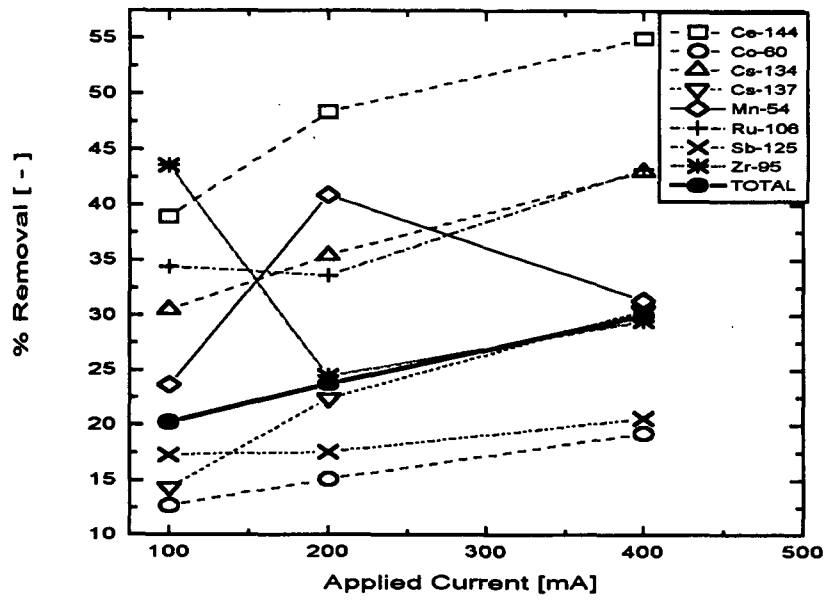


Fig. 3.3.13 Effect of Applied Current on Decontamination of γ -Activity from the Spent Fuel Cladding Hull in 6 M of Nitric Acid with 0.5 M of AgNO_3 at 30 °C.

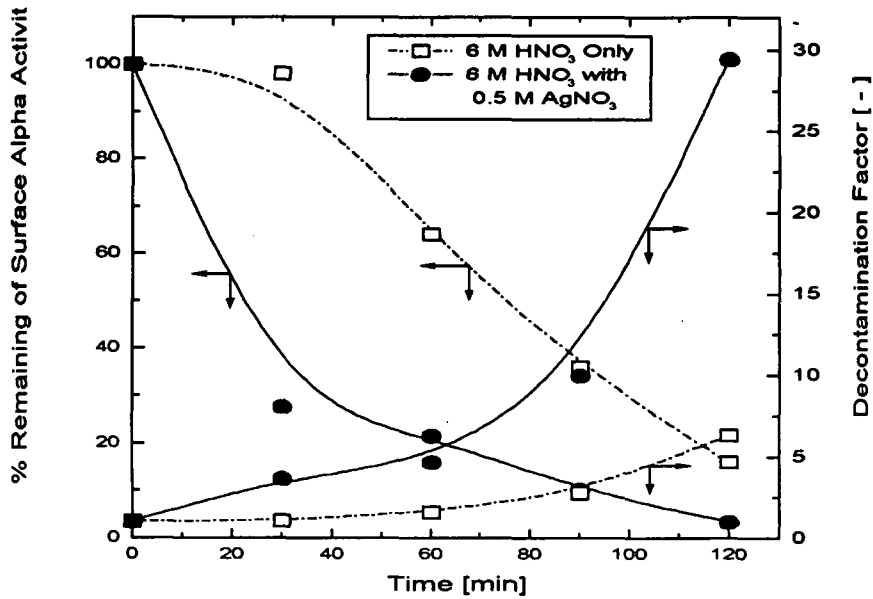


Fig. 3.3.14 Decontamination Behaviour in 6 M of Nitric Acid with and without 0.5 M of AgNO_3 at 30 °C.

질산 농도의 영향

전류를 100 mA로 일정하게 유지하고, 0.5 M의 AgNO_3 가 포함된 30 °C의 질산 용액에서 질산의 농도를 3, 6 및 8 M로 변화시켰을 때 연소도가

38 GWD/MTU인 피복관의 제염 효과를 조사하였으며, 총 알파방사능 및 총 감마방사능의 제거 결과를 표 3.3.6에 수록하였다. 이로부터 알수 있듯이 알파방사능은 질산 농도의 변화에 따라 77.5 ~ 94.0 %, 감마방사능은 16.8 ~ 21.3 %의 제거율을 나타내었다.

질산 농도가 3 M에서 6 M로 증가함에 따라 알파방사능의 제거율은 매우 급속히 증가하였으나 6 M에서 8 M로 증가함에 따라서는 제거율에 거의 변화를 보이지 않았다. 이 제거율로부터 제염 계수를 구하여 그 결과를 그림 3.3.15에 수록하였다. 마찬가지로 총괄적인 감마방사능의 제거 경향도 알파방사능의 제거 거동과 유사하게 질산 6 M까지는 빠르게 증가하였으나, 그 이상에서는 변화가 미미하였다. 이 결과는 그림 3.3.16에 수록하였다. 이미 앞에서도 언급한 바와 같이 총괄적인 감마방사능의 제거 거동에 비해 핵종별 제거 거동은 핵종별로 많은 차이를 보여주고 있다. Mn⁵⁴ 및 Zr⁹⁵는 일정한 경향이 없으며, Ce¹⁴⁴ 및 Sb¹²⁵는 질산 농도 증가에

Table 3.3.6 Decontamination Results of the Cladding Hull Specimen in Applied Current of 100 mA with 0.5 M of AgNO₃ at 30 °C for Three Different Nitric Acid Concentrations

Hull No.	% Removal of Gross- α Activity	% Removal of γ -Activity								Total
		Fission Products						Activation Products		
		Ce ¹⁴⁴	Cs ¹³⁴	Cs ¹³⁷	Ru ¹⁰⁶	Sb ¹²⁵	Zr ⁹⁵	Co ⁶⁰	Mn ⁵⁴	
H-11 ^{a)}	77.5	43.5	23.4	12.0	17.8	16.4	10.1	12.5	27.9	16.8
H-5 ^{b)}	93.7	38.9	30.2	16.5	32.4	16.3	48.7	12.0	23.5	20.2
H-2 ^{c)}	94.0	39.0	30.9	20.8	32.2	16.1	36.5	14.7	40.8	21.3

주: a) 질산농도 : 3 M, b) 질산농도 : 6 M, c) 질산농도 : 8 M

따라 제거율이 다소 감소되는 경향을 보여주고 있다.

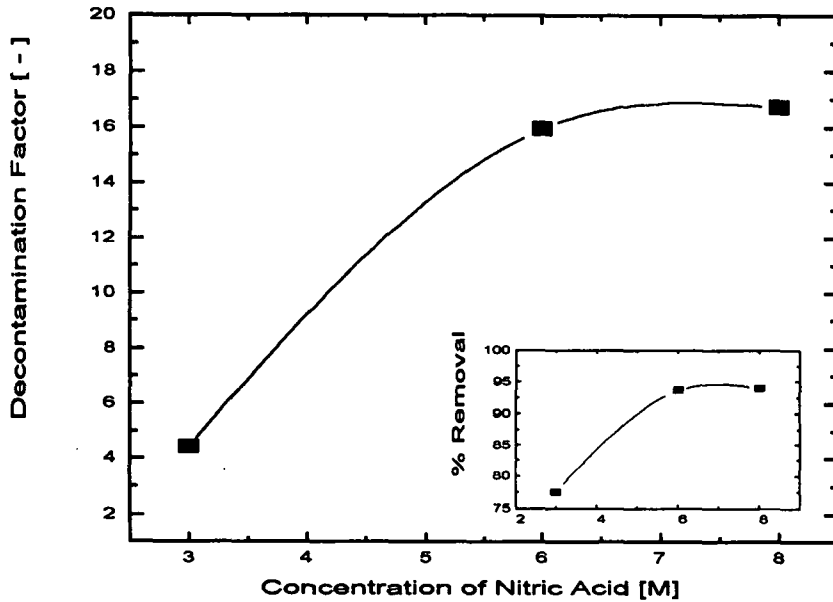


Fig. 3.3.15 Effect of Nitric Acid Concentration on Decontamination of Gross α -Activity from the Spent Fuel Cladding Hull in Nitric Acid with 0.5 M of AgNO_3 and the Applied Current of 100 mA at 30 °C.

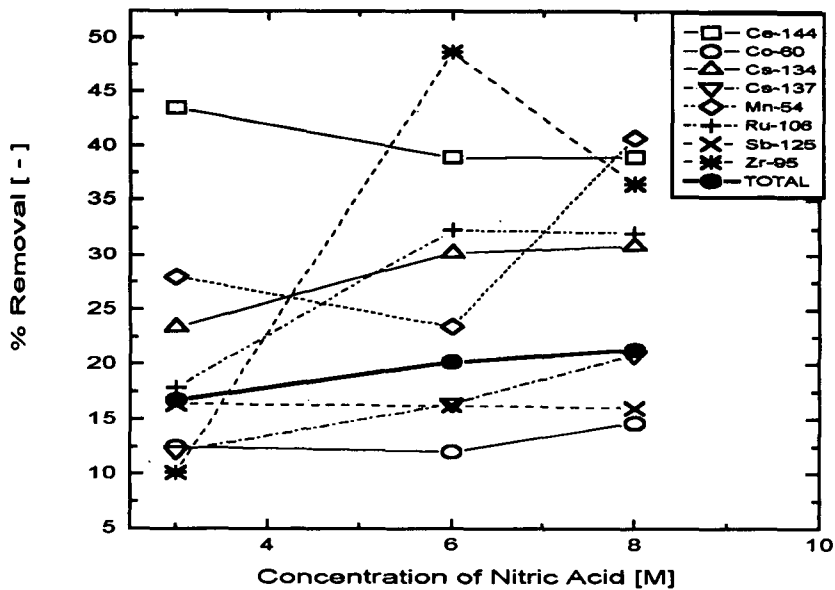


Fig. 3.3.16 Effect of Nitric Acid Concentration on Decontamination of γ -Activity from the Spent Fuel Cladding Hull in Nitric Acid with 0.5 M of AgNO_3 and the Applied Current of 100 mA at 30 °C.

AgNO₃ 농도의 영향

전류가 100 mA로 일정하게 유지되고, 온도 30 °C, 6 M 질산 용액에서 AgNO₃의 농도를 0.1, 0.2 및 0.5 M로 변화시켜가며 연소도가 38 GWD/MTU인 피복관 절편의 제염 효과를 조사하였다(표 3.3.7). AgNO₃의 농도 변화에 따라 알파방사능은 85.6 ~ 93.7 %, 감마방사능은 10.0 ~ 20.2 %의 제거율을 나타내었다. AgNO₃의 농도가 증가함에 따라 알파방사능의 제거율은 지수함수적으로 증가하였으며, 총 감마방사능의 제거율은 선형적으로 증가하는 경향을 보였다(그림 3.3.17 및 3.3.18). 여기에서도 역시 핵종별 제거율은 핵종별로 많은 차이를 보여주고 있으며, 대다수의 핵종들이 일정한 제거 거동을 보여주지 않고 있다. 질산-Ag(II) 공정에서 피복관 절편의 제염 효율은 Ag(II)의 생성 속도에 큰 영향을 받는다. Ag(II)의 생성 속도는 외부에서 가해진 전류에 의존하지만, 가해진 전류가 Ag(II) 생성에 대한 한계 전류 이하일 때 비교적 전류 효율이 좋게 된다.

Table 3.3.7 Decontamination Results of the Cladding Hull Specimen in 6 M of Nitric Acid with the Applied Current of 100 mA at 30 °C for Three Different AgNO₃ Concentrations

Hull No.	% Removal of Gross- α Activity	% Removal of γ -Activity								
		Fission Products						Activation Products		Total
		Ce ¹⁴⁴	Cs ¹³⁴	Cs ¹³⁷	Ru ¹⁰⁶	Sb ¹²⁵	Zr ⁹⁵	Co ⁶⁰	Mn ⁵⁴	
H-3 ^{a)}	85.6	43.0	16.4	6.2	20.9	5.7	27.8	32.9	24.3	10.0
H-9 ^{b)}	87.0	23.1	13.8	10.8	16.6	13.7	38.0	6.1	33.7	13.5
H-5 ^{c)}	93.7	38.9	30.2	16.5	32.4	16.3	48.7	12.0	23.5	20.2

주: ^{a)} AgNO₃ 농도 : 0.1 M, ^{b)} AgNO₃ 농도 : 0.2 M, ^{c)} AgNO₃ 농도 : 0.5 M
 이 한계 전류는 용액 내의 Ag(I) 농도에 비례하게 되므로 같은 전류에서 Ag(I)의 농도가 높아짐에 따라 한계 전류가 높아지게 되고, 따라서 제염 효과도 Ag(I)의 농도가 높아짐에 따라 증가된 것으로 보인다.

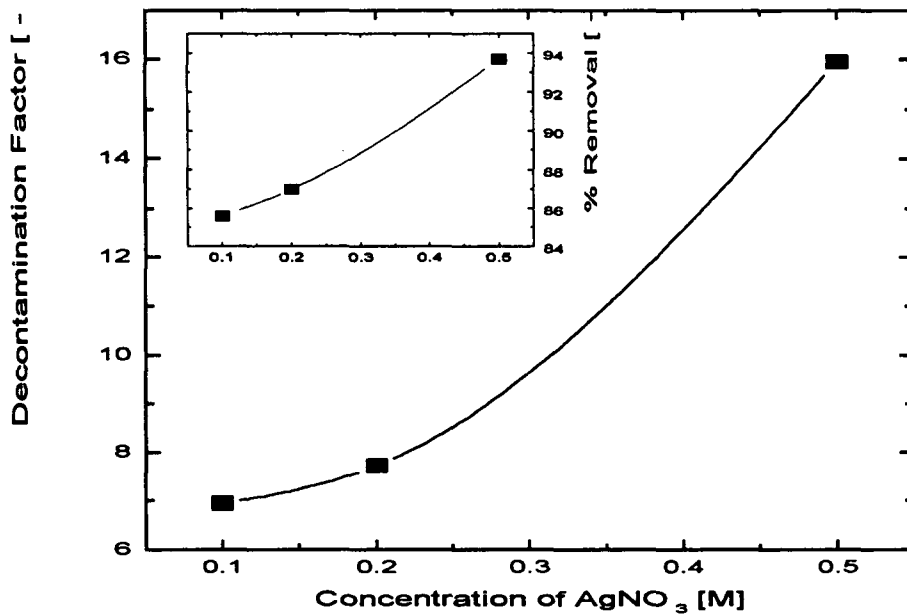


Fig. 3.3.17 Effect of AgNO₃ Concentration on Decontamination of Gross α -Activity from the Spent Fuel Cladding Hull in 6 M of Nitric Acid with the Applied Current of 100 mA at 30 °C.

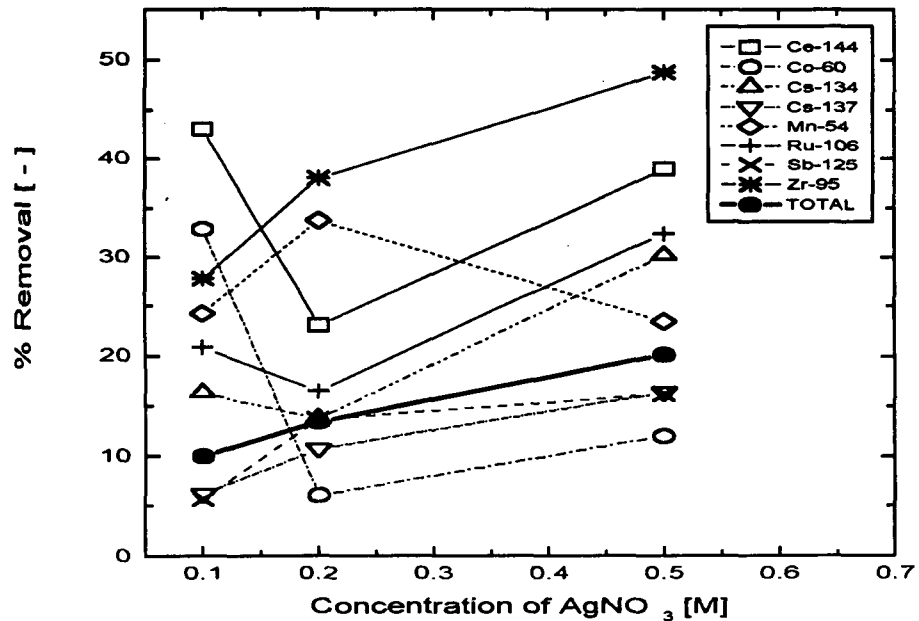


Fig. 3.3.18 Effect of AgNO₃ Concentration on Decontamination of γ -Activity from the Spent Fuel Cladding Hull in 6 M of Nitric Acid with the Applied Current of 100 mA at 30 °C.

온도의 영향

전류가 100 mA로 일정하게 유지되고, 0.5 M의 AgNO₃ 가 포함된 6 M 질산용액에서 온도를 30, 50 및 70 °C로 변화시켜가며 연소도가 38 GWD/MTU인 피복관 절편의 제염 효과를 조사하였다(표 3.3.8). 알파방사능은 온도 변화에 따라 93.7 ~ 95.0 %, 감마방사능은 18.8 ~ 20.2 %의 제거율을 나타내었다.

그림 3.3.19를 보면 α-방사능의 제거율은 온도에 큰 영향을 받는 것처럼 보이지만 실제 도시된 그림의 scale을 보면 온도의 증가는 α-방사능의 제거율을 다소 증가시키는 역할을 한다. 또한 총괄적인 γ-방사능의 제거율은 온도에 거의 영향을 받지 않으며(그림 3.3.20), 이 결과는 질산만을 사용한 경우와 동일하였다. 핵종별 제거율 또한 핵종별로 차이를 보여주고 있지만 대부분이 온도의 증가와는 무관한 경향을 보여주고 있음을 알 수 있다. 이미 고찰한 바와 같이 질산만을 사용한 경우의 제염에 있어서는 α-방사능의 제거율이 온도에 큰 영향을 받는 것으로 보이지만 질산

Table 3.3.8 Decontamination Results of the Cladding Hull Specimen in 6 M of Nitric Acid with 0.5 M of AgNO₃ and Applied Current of 100 mA for Three Different Temperatures

Hull No.	% Removal of Gross-α Activity	% Removal of γ-Activity								
		Fission Products						Activation Products		Total
		Ce ¹⁴⁴	Cs ¹³⁴	Cs ¹³⁷	Ru ¹⁰⁶	Sb ¹²⁵	Zr ⁹⁵	Co ⁶⁰	Mn ⁵⁴	
H-5 ^{a)}	93.7	38.9	30.2	16.5	32.4	16.3	48.7	12.0	23.5	20.2
H-6 ^{b)}	93.9	42.9	31.5	17.5	26.8	17.0	26.4	15.5	22.5	20.4
H-7 ^{c)}	95.0	41.1	28.7	12.9	26.3	17.1	27.6	15.1	20.7	18.8

주: ^{a)} 제염온도 : 30 °C, ^{b)} 제염온도 : 50 °C, ^{c)} 제염온도 : 70 °C
 -Ag(II) 제염 공정에 있어서는 거의 영향이 없는 것으로 보아 산화력이 매우 큰 Ag(II)에 의한 제염 공정은 저온에서도 효과적으로 사용후핵연료 피복관을 제염할 수 있는 능력이 있음을 알 수 있다.

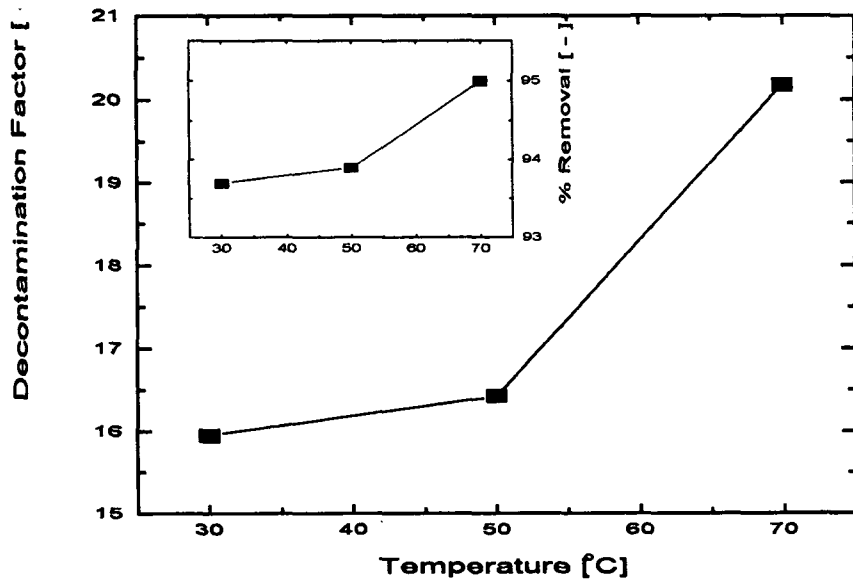


Fig. 3.3.19 Effect of Temperature on Decontamination of Gross α -Activity from the Spent Fuel Cladding Hull in 6 M of Nitric Acid with 0.5 M of AgNO_3 and the Applied Current of 100 mA.

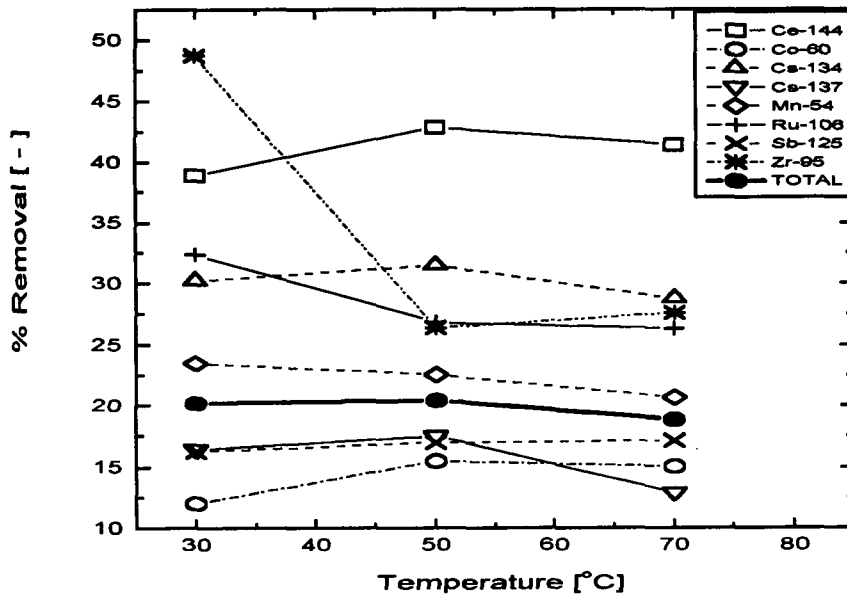


Fig. 3.3.20 Effect of Temperature on Decontamination of γ -Activity from the Spent Fuel Cladding Hull in 6 M of Nitric Acid with 0.5 M of AgNO_3 and the Applied Current of 100 mA.

연소도의 영향

제염 온도 30 °C, 전류 100 mA로 유지되는 조건하의 0.5 M AgNO_3 가

포함된 6 M 질산용액에서 연소도가 17, 27 및 38 GWD/MTU인 피복관에 대한 제염 효과를 조사하였으며, 각각의 시편에 대한 알파방사능 및 감마방사능의 제거 결과를 표 3.3.9에 수록하였다. 이 결과에서 보듯이 알파방사능은 연소도에 따라 93.7 ~ 95.8 %, 감마방사능은 20.2 ~ 21.0 %의 제거율을 나타내었다.

연소도가 증가함에 따라서 총 알파방사능 및 총 감마방사능의 제거율이 다소 감소하는 경향을 보이고 있다(그림 3.3.21 및 3.3.22). Biddle 등이 연소도가 서로 다른 고속로 핵연료 피복관을 대상으로 하여 9 M 질산 용액을 한차례에 6 시간씩 연속적으로 3회 적용한 제염 결과에 따르면, 알파방사능은 연소도 5.6 %에 대해서 98.1 %, 7.3 %에 대해서는 93.5 %가 제거되었고, 핵분열생성물의 제거율이 방사화생성물의 제거율에 비해 훨씬 높았다. 이 결과는 본 실험 결과와 비교적 일치하고 있음을 알 수 있다.

Table 3.3.9 Decontamination Results of the Cladding Hull Specimen with Different Burn-Up in 6 M of Nitric Acid with 0.5 M of AgNO₃ and the Applied Current of 100 mA at 30 °C

Hull No.	% Removal of Gross- α Activity	% Removal of γ -Activity								Total
		Fission Products						Activation Products		
		Ce-144	Cs-134	Cs-137	Ru-106	Sb-125	Zr-95	Co-60	Mn-54	
H-5 ^{a)}	93.7	38.9	30.2	16.5	32.4	16.3	48.7	12.0	23.5	20.2
M-1 ^{b)}	95.4	24.4	38.5	22.9	26.2	14.1	39.3	11.9	52.1	20.3
L-1 ^{c)}	95.8	24.7	52.4	28.6	22.7	9.7	-	12.2	22.5	21.0

주: ^{a)} 연소도 : 38 GWD/MTU, ^{b)} 연소도 : 27 GWD/MTU, ^{c)} 연소도 : 17 GWD/MTU

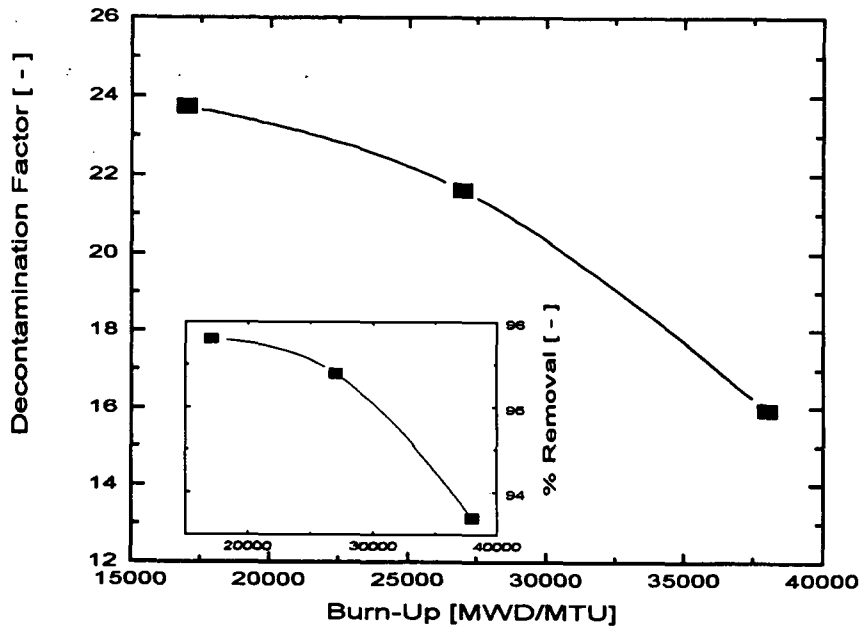


Fig. 3.3.21 Effect of Burn-Up of Cladding Hull on Decontamination of Gross α -Activity in 6 M of Nitric Acid with 0.5 M of AgNO_3 and the Applied Current of 100 mA at 30 °C.

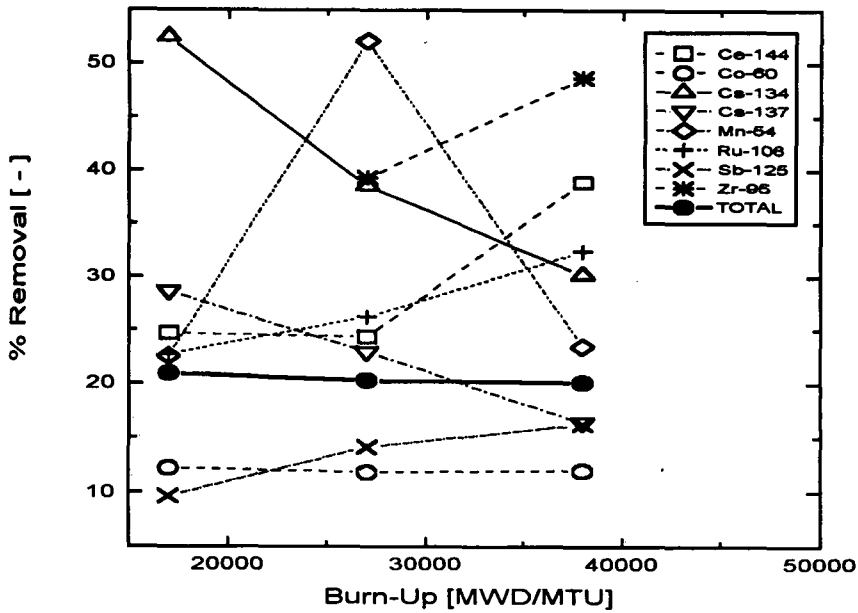


Fig. 3.3.22 Effect of Burn-Up of Cladding Hull on Decontamination of Gross α -Activity in 6 M of Nitric Acid with 0.5 M of AgNO_3 and the Applied Current of 100 mA at 30 °C.

4. 핵연료주기 폐기물 처리 핫셀 공정화 기술

현 단계에서 핵연료주기 고체폐기물 감용 처리 관련 연구개발 업무는

폐기물 특성에 따른 최적 공정 대안 제시하고자 광범위한 기술 현황 분석 및 실험실적 기초 자료 생산에 주력하고 있다. 그러나, 실험실적 연구개발 단계를 지나 다음 연구개발 단계에서는 실증 규모의 방사성 실험이 필히 수행되어야 할 것이다. 이에 대한 구체적인 대안으로 현재 연구소에서 고화체 검사 시설로 활용되고 있는 차폐 시설의 핫셀을 개조하여 본 연구개발의 목적에 맞추어 이용할 수 있는 방안을 모색하였다.

가. 고화체 검사 시설의 핫셀 설계 검토

핵연료주기 고체폐기물 감용 기술개발을 위한 소규모 방사성 실증 실험을 연구소에 위치한 대형 습식 핫셀을 이용하기로 계획하고 있다. 이 계획에 적합한 시설로 생각되는 고화체 검사 시설의 핫셀은 그림 3.3.23과 3.3.24에 나타난 것과 같이 핫셀 내부 크기가 14.2(길이) x 6.2(너비) x 6.5(높이) m³으로 Intervention Room의 1.8(폭) x 2.5(높이) m³의 여닫이식 문을 통하여 B 시설과 연결되어 있다. 이 정도의 알파 밀폐 기능을 가진 차폐 공간은 핵연료주기 고체폐기물 감용 기술의 방사성 실증 실험을 위한 공간으로서 충분한 크기이다. 현재 핫셀 내에 기본적으로 각종 유틸리티들을 제공할 수 있도록 설계된 유틸리티 설비들도 감용 실증 공정 장치 및 고화 공정 장치를 운용하는데 있어 그 종류 및 용량이 충분할 것으로 판단하였다.

소규모 방사성 실증 실험을 위해 이와 같은 대형 핫셀을 전체적으로 오염시키는 것은 시설 운전 및 제염 등 사후 관리의 측면에서 상당히 불리한 것으로 생각된다. 따라서, 방사성 실험을 수행하면서도 핫셀 오염을 최소화시킬 수 있는 방안으로 실증 실험용 공정 장치를 장착할 수 있는 알파 밀폐형 모듈을 설계/제작하기로 하였다. 이 모듈은 실험을 위해 핫셀 내에 설치하고, 이의 방사성 운전 이후 제염 등을 위해서는 핫셀 밖으로 모듈을 다시 인출하여야 하는 바, 이 모든 작업이 Intervention room을 통하여 수행되어야 한다. 즉, 핫셀 내에서 이와 같은 일련의 작업을 수행할

수 있는 방안은 특별히 없는 것으로 생각된다.

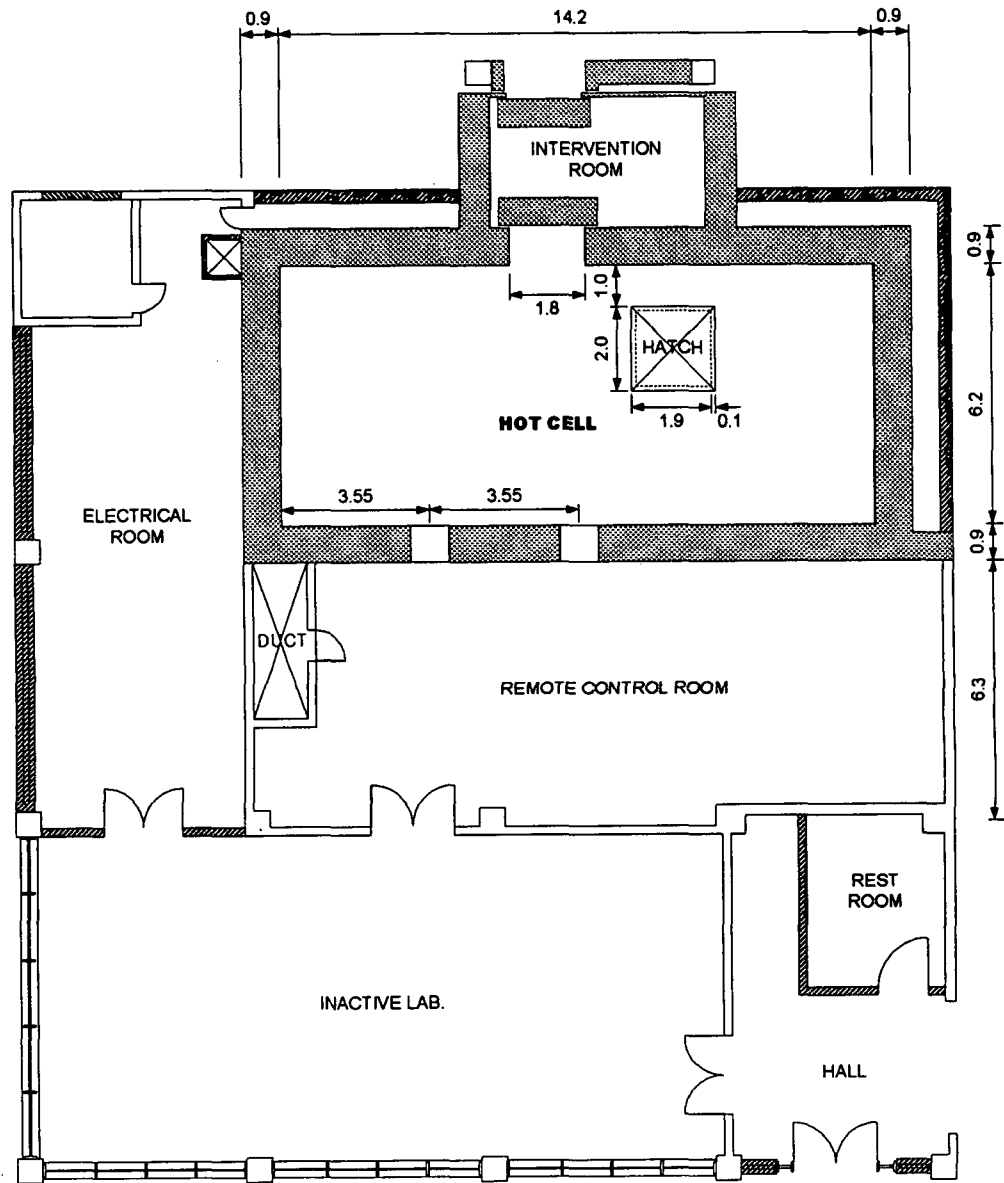


그림 3.3.23 고화체 검사시설 1층 평면도

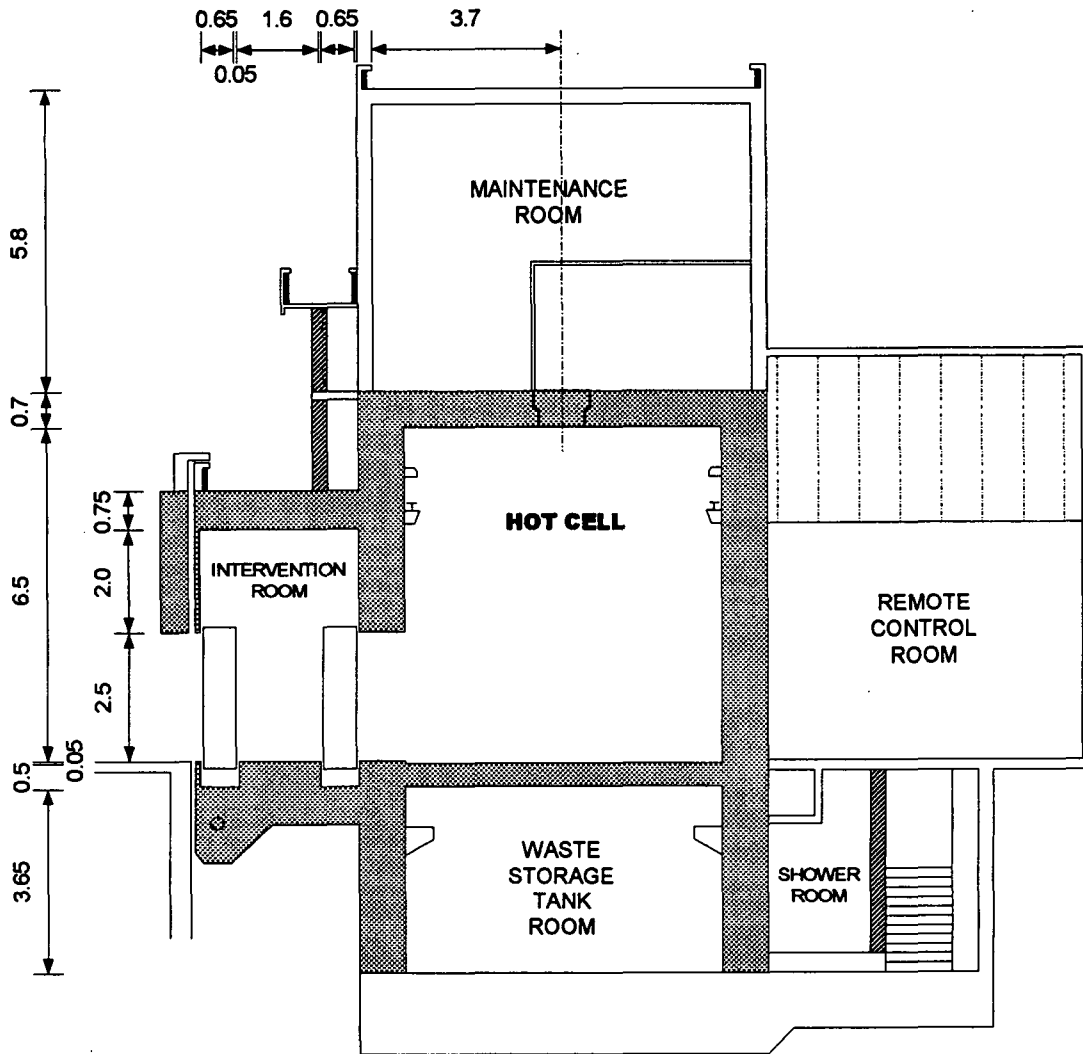


그림 3.3.24 고화체 검사시설의 단면도

나. 핫셀 내 작업 공간 분석

고화체 검사시설의 핫셀 내에 소규모 방사성 실증 시험 장치를 설치하고 방사능 오염의 확산을 방지하기 위하여 설치할 알파 밀폐형 모듈의 설치 위치 및 크기를 분석하기 위하여 먼저 핫셀 내에 작업 현황을 감시할 수 있는 제 1 차적인 수단인 차폐창의 위치, M/S 매니플레이터의 위치

및 작동 범위, 동력 매니플레이터의 운전 범위 등을 분석하였다.

소규모 방사성 실증 시험을 위한 공정 장치를 설치할 모듈의 설치 위치는 일차적으로 2 개의 납 차폐창 전면이어야 작업 감시를 위한 시계 확보에 가장 유리하다. 충분한 장치 설치 및 작업 공간 확보를 위하여 2개의 모듈을 설치하여야 할 때는 각각의 차폐창 전면에 모듈을 설치하고 이 2 개의 모듈을 알파 기밀을 유지할 수 있는 방법으로 연결하는 것이 바람직 할 것이다. 또한, 동력 매니플레이터의 작동 한계를 고려하여 모듈은 핫셀 바닥으로부터 약 80 cm 정도 이격하여 설치하여야 한다. 알파 밀폐형 모듈의 크기 및 설치 위치 결정에 고려되어야 할 또다른 사항은 M/S 매니플레이터의 제 1 관절 및 제 2 관절의 길이, 이에 따른 M/S 매니플레이터의 작업 반경이다.

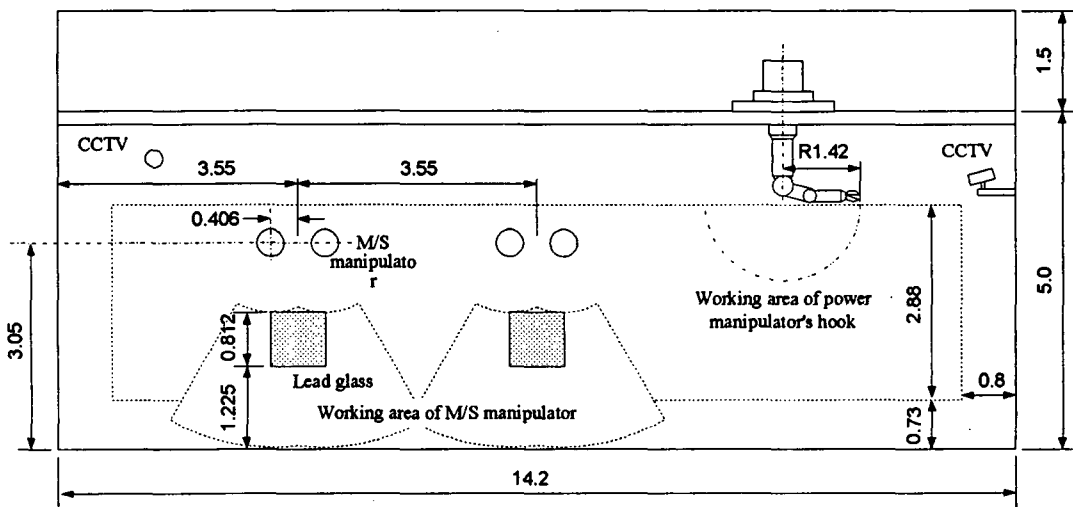


그림 3.3.25 핫셀 작업 공간 분석 정면도

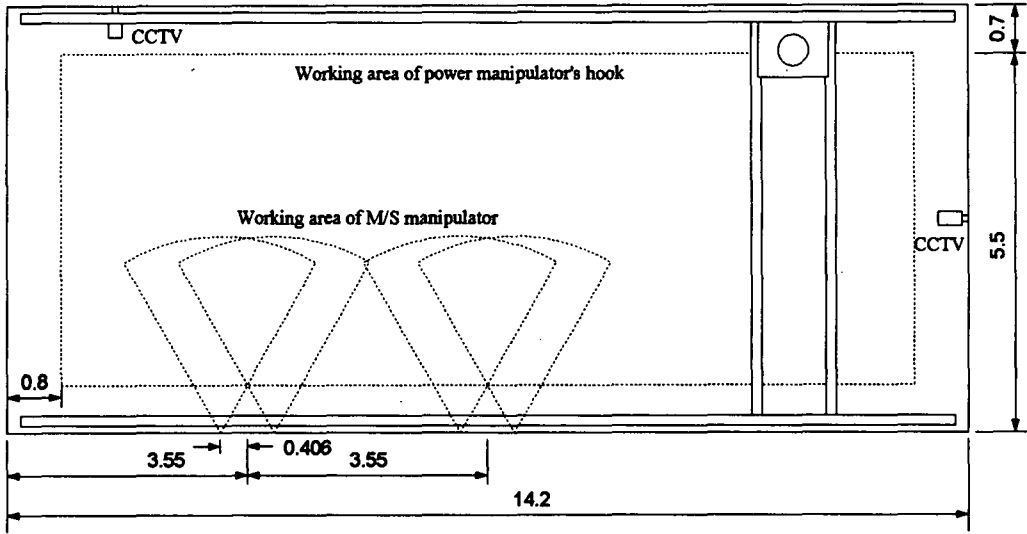


그림 3.3.26 핫셀 작업 공간 분석 평면도

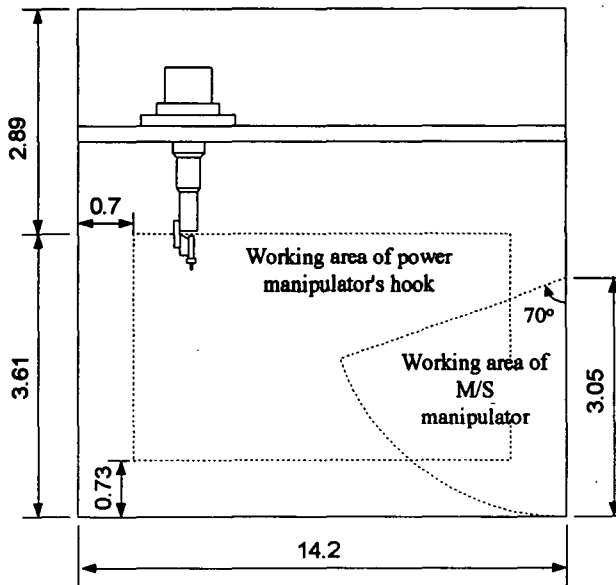


그림 3.3.27 핫셀 작업 공간 분석 측면도

다. 공정 장치 설치용 모듈 설계

소규모 방사성 실증 시험용 모듈 설계를 위해 고려하여야 할 기본적인 사항들과 이에 대한 대처 방안은 다음과 같이 정리할 수 있다.

- M/S 매니플레이터의 운전 조건:
 - 3차원 전산 모사 등을 통해 공간 확보 방안 및 공정 배치
- 오염 확산 방지
 - M/S 매니플레이터와의 연결:
 - M/S 매니플레이터와 모듈 사이에 고무를 이용하여 공기 밀폐 기능을 부여하거나, rubber boot 활용
 - 핫셀 벽면과의 접촉:
 - 작업 테이블 위에서 sliding 방식을 이용하여 접촉시킴
 - 환기 계통:
 - 모듈 상단에 필터 설치, 또는 별도 필터를 설치하여 배기 계통에 연결 (소규모 isolated damper)
 - 작업 광경 감시:
 - 하부를 제외한 부분은 아크릴로 제작, 프레임은 304L로 제작
 - M/S 매니플레이터 Boot 제거 또는 제염:
- 폐기물 시료의 투입 방식:
 - 시료의 종류와 양이 결정된 후 고려
- 유틸리티 공급:
 - 모듈을 지지하는 작업 테이블에 각 유틸리티 성분을 분산 배치하고 quick connector를 이용하여 연결
- 공정 운전 모드:
 - 운전 모드에 따라 반영
- 실험 데이터 온라인 측정 유무:
 - 운전 모드에 따라 반영
- 시료 채취 및 이송 방법:
 - 시료의 종류와 양이 결정된 후 고려

이와 같은 기본적인 고려 사항들과 앞에서 설명한 핫셀의 크기, 모듈 출입을 위한 intervention room 출입구의 크기, 이송용 cart의 높이 및 크기 등을 고려하였을 때, 160(너비) x 180(길이) x 200(높이)을 모듈의 최대 크기로 제한하였다. 그림 3.3.28에서 보는 바와 같이 이와 같은 크기로 모듈을 제작하여 차폐창 바로 전면에 설치하였을 때, 현재 핫셀에 장착되어 있는 M/S 매니플레이터의 제 1 관절 길이 때문에 모듈 내에서의 M/S 매니플레이터의 활용이 불가능할 것으로 보인다.

따라서, 모듈 내에 장착된 공정 장치의 배치에 따른 M/S 매니플레이터의 활용 공간을 3 차원 전산 그래픽 모사를 통해 최대한의 활용 공간을 확보할 수 있는 방안을 강구하여 모듈의 크기를 결정하고 이 모듈을 핫셀 내로 투입하는 방법을 결정하여야 한다. 또다른 하나의 대안으로 여건이 허락한다면, 제 1 관절의 길이가 현재의 M/S 매니플레이터보다 1/2 이하가 되는 최신 M/S 매니플레이터로 교환하는 것이 모듈 내의 작업 공간을 확보할 수 있는 가장 좋은 방법이 될 수 있다.

위에서 거론된 모듈 설계 관련 사항들을 종합하여 볼 때, 모듈 제작/설치에 따른 설비 및 장치는 개략적으로 다음과 같이 산출된다.

- 공정 장치 설치용 모듈
- 환기 장치 (HEPA, Prefilter, Fan)
- 모듈 장착용 작업대
- 소규모 시료의 핫셀 투입을 위한 Padirac Cask(핫셀 측)와 글로브 박스(원격조정실 측)
- 모듈 교체 시를 위한 매니플레이터 1 조의 Boot
- 액체 및 고체 폐기물 저장을 위한 저장 용기
- 유틸리티 공급을 위한 각종 quick connector

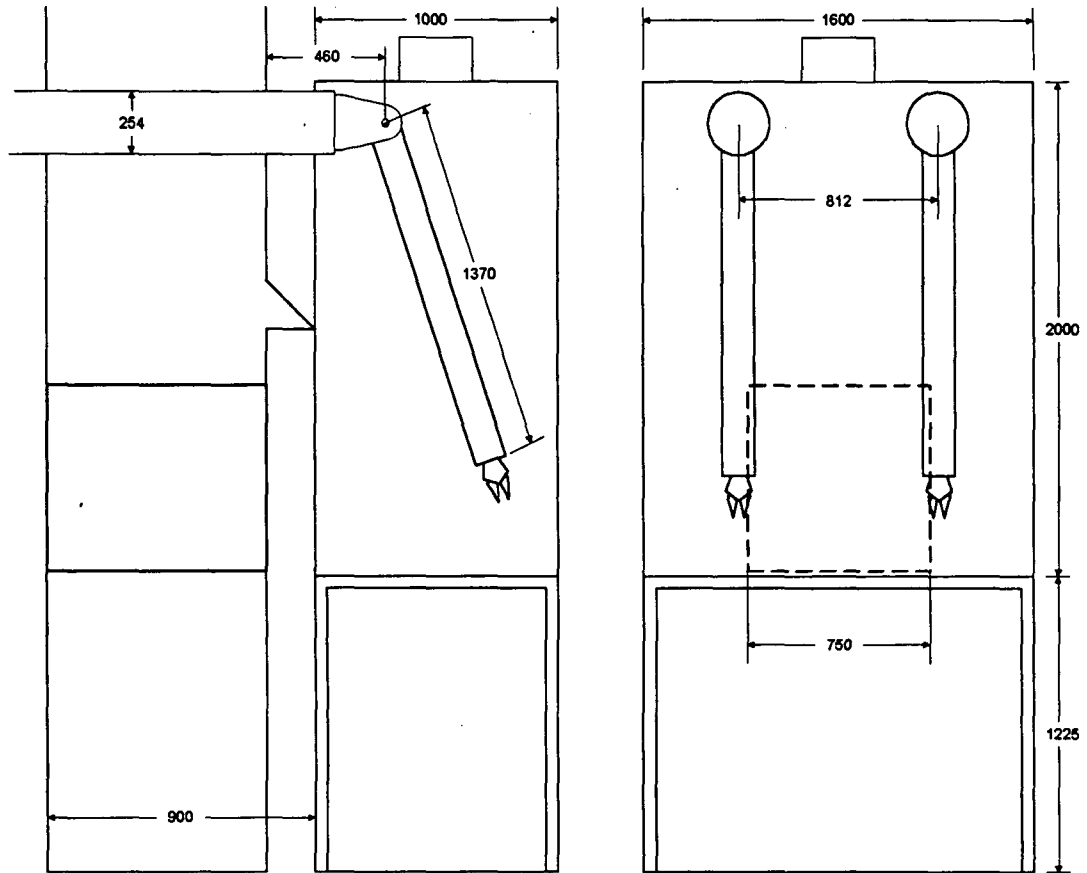


그림 3.3.28 소규모 방사성 실증 시험을 위한 알파 밀폐형 장치 설치 모듈

라. 모듈 내 3차원 작업 공간 분석 및 장치 배치

고화체 검사 시설의 핫셀을 소규모 방사성 실증 시험을 위해 사용할 경우 오염 확산 방지 및 핫셀 유지 보수의 용이성 등으로 알파 기밀을 유지할 수 있는 공정 장치 설치용 모듈을 제작하여 이용할 경우, 가장 문제점으로 대두된 것은 모듈 내 장치 설치 공간 및 작업 공간 확보 관련 사항이다.

앞에서도 지적된 바와 같이 현재 장착되어 있는 M/S 매니플레이터를 그대로 사용하고 모듈을 차폐 벽면에 밀착하여 설치하였을 경우, 그림 3.3.29 ~ 3.3.34에서 볼 수 있듯이 3 차원 전사 그래픽 모사에 의한 결과는 상당한 모듈 내 작업 공간의 손실을 초래함을 알 수 있다. 이런 차폐

시설 내 작업 공간 손실은 공정의 효율성은 물론, 경제적인 측면에서도 상당한 손실이다. 따라서, 이러한 작업 공간의 손실을 최소화할 수 있는 방안이 방사성 실증 시험을 위한 선결 과제라고도 할 수 있다. 앞에서 기술된 작업 공간 손실 최소화 방안 외에도 모듈을 차폐창으로부터 약 1 m 정도 떨어뜨려 설치할 경우 작업 감시 시계 및 작업 영역 확보에 큰 지장을 주지 않고도 작업 공간의 손실을 어느 정도 보상할 수 있을 것으로 판단된다.

충분한 작업 공간을 확보할 수 있다고 가정하고, 핵연료주기 시설 운영 차원에서 다량 발생하는 유기성 고체폐기물을 분해 감용하는 공정 장치를 모듈 내에 개략적으로 배치하여 본 것이 그림 3.35와 그림 3.36이다. 현재 크기의 모듈을 설계/제작하고 충분한 작업 공간을 확보할 수만 있다면 유기성폐기물 분해 공정의 소규모 방사성 실증 실험은 충분히 수행 가능하다는 분석 결과를 얻을 수 있었다.

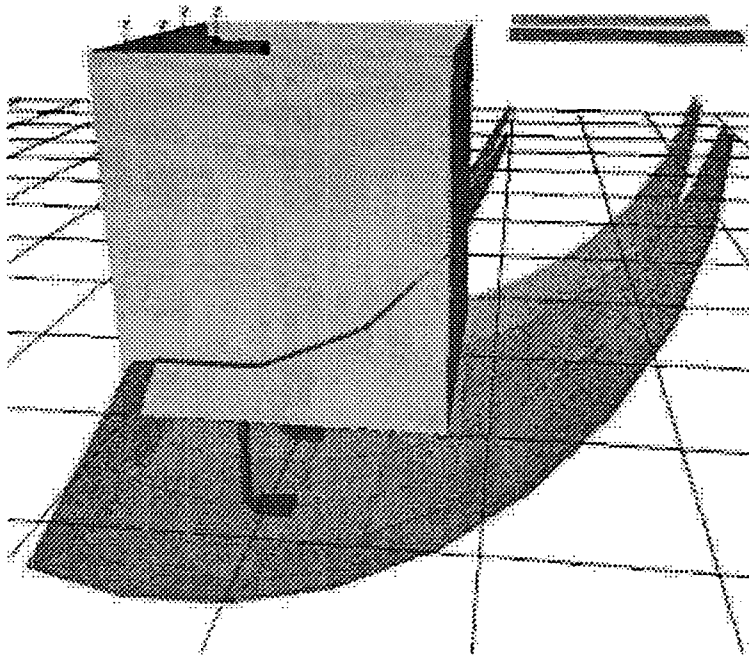


그림 3.3.29 모듈 내 3 차원 작업 공간 분석 측면도

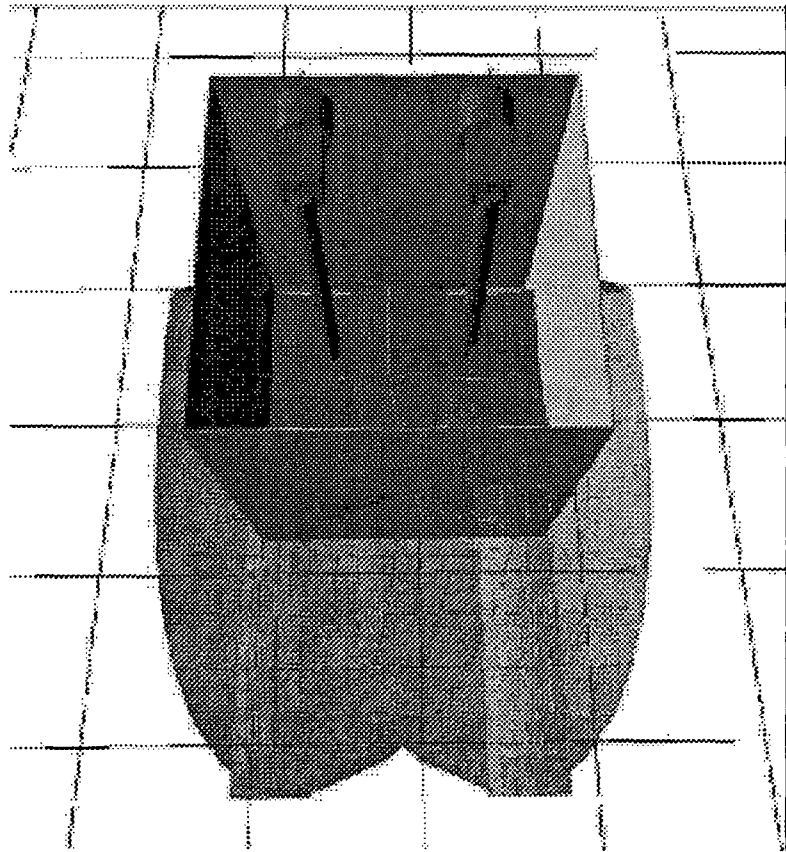


그림 3.3.30 모듈 내 3 차원 작업 공간 분석 평면도

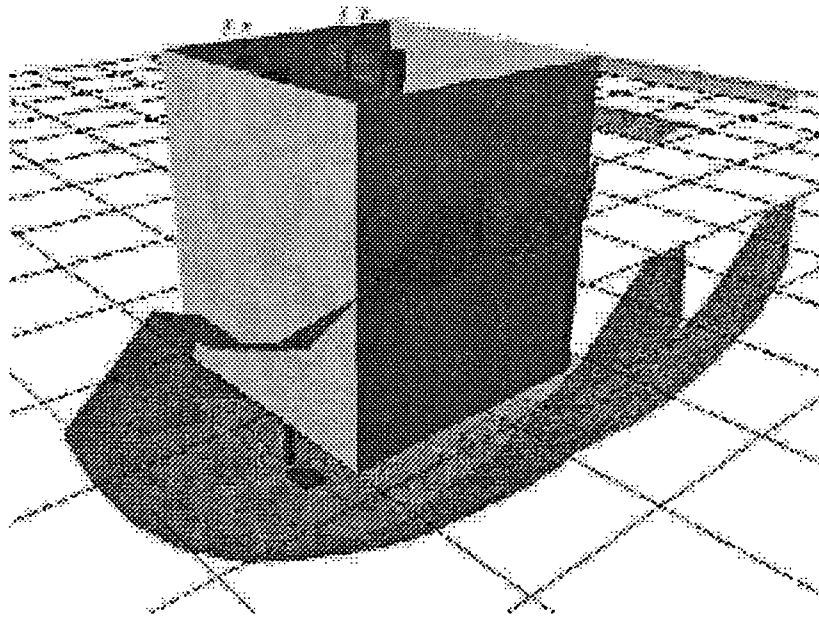


그림 3.3.31 모듈 내 3 차원 작업 공간 분석 조감도

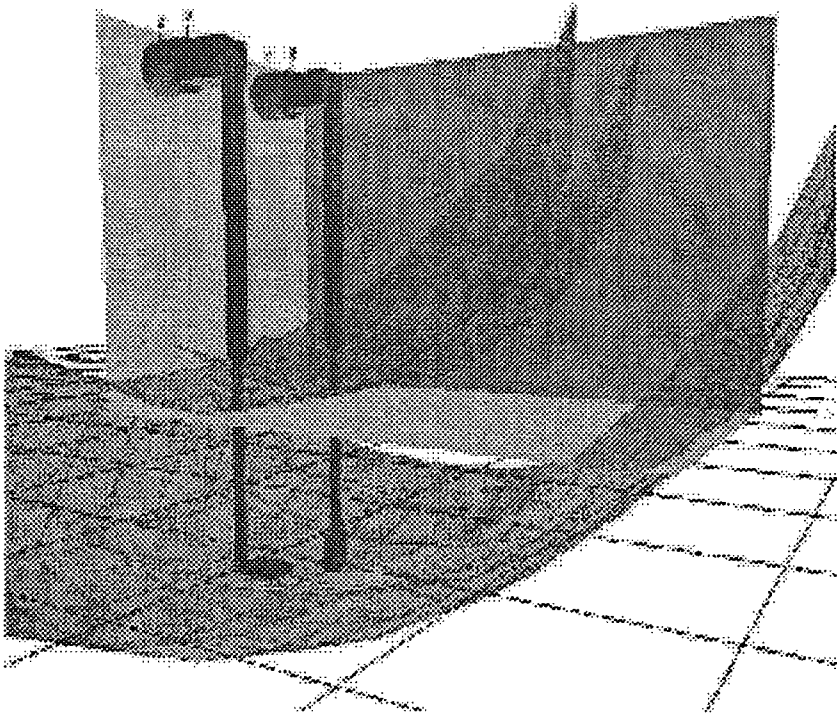


그림 3.3.32 모듈 내 3 차원 작업 공간 분포 측면도

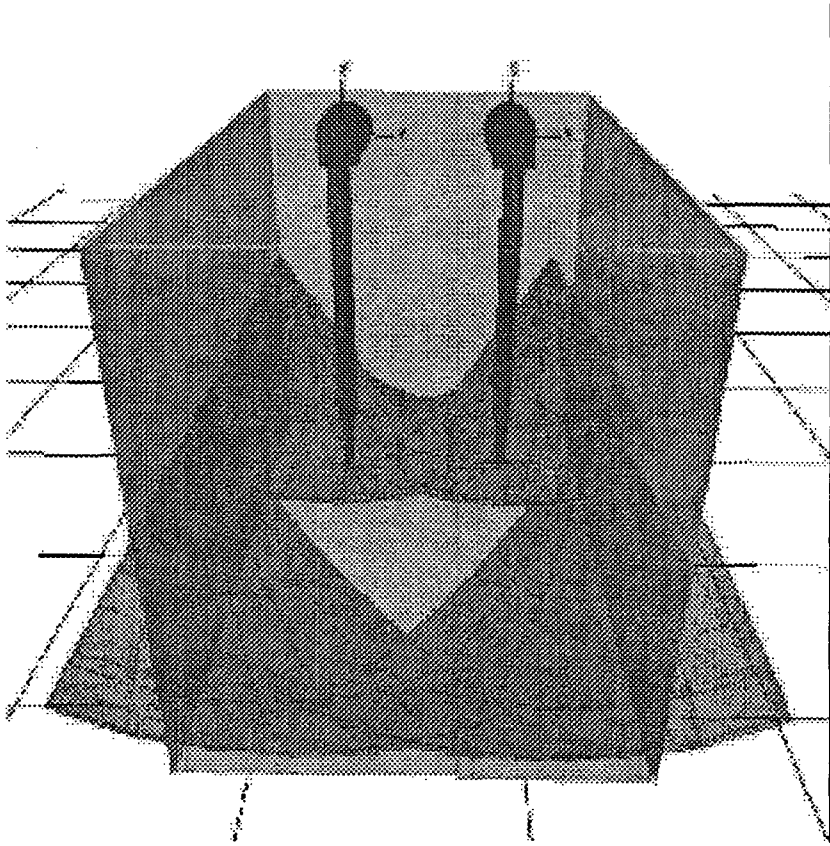


그림 3.3.33 모듈 내 3 차원 작업 공간 분포 정면도

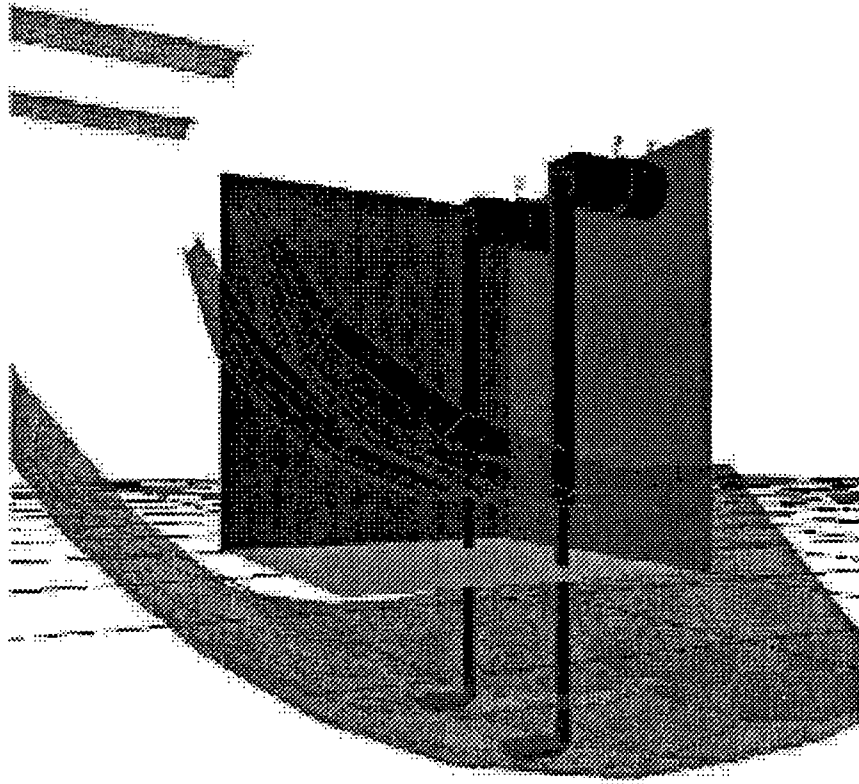


그림 3.3.34 모듈 내 3 차원 작업 공간 분포 입면도

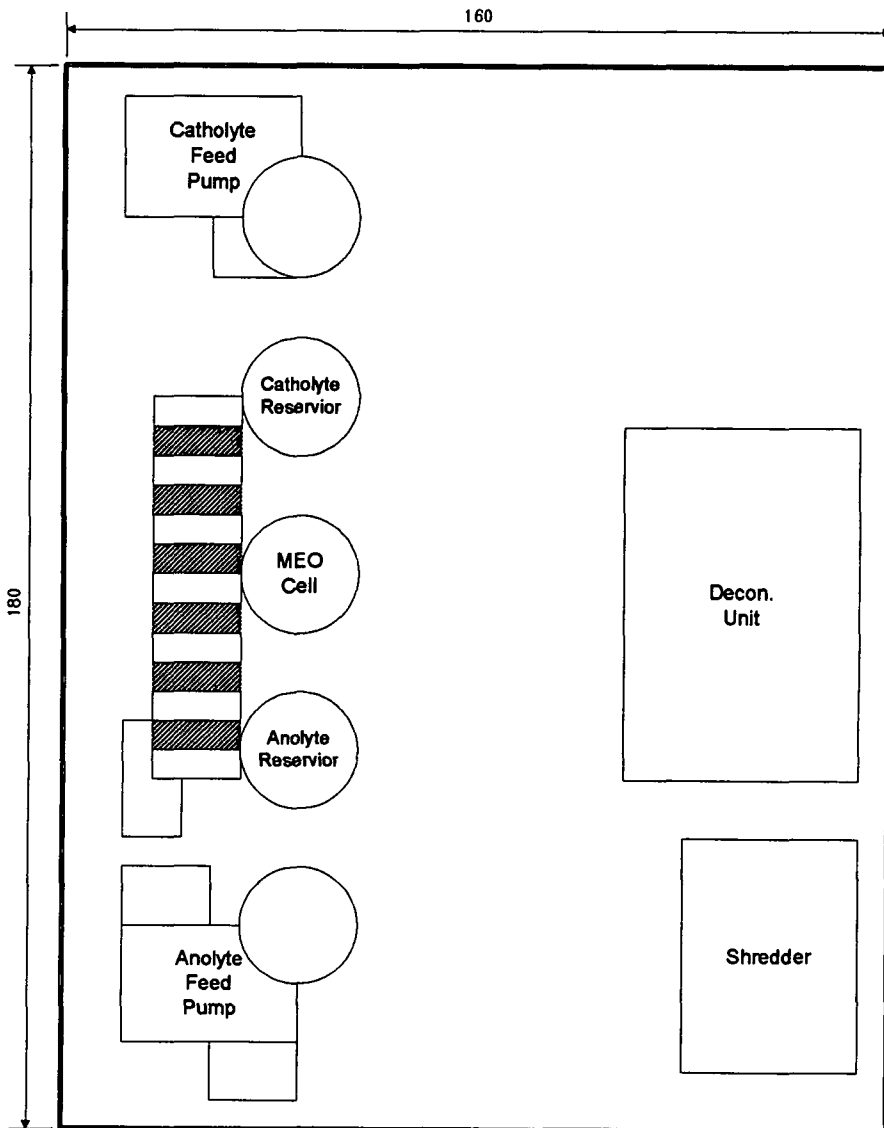


그림 3.3.35 방사성 실증 시험용 유기성폐기물 분해 공정 장치 배치 개념도 (평면도)

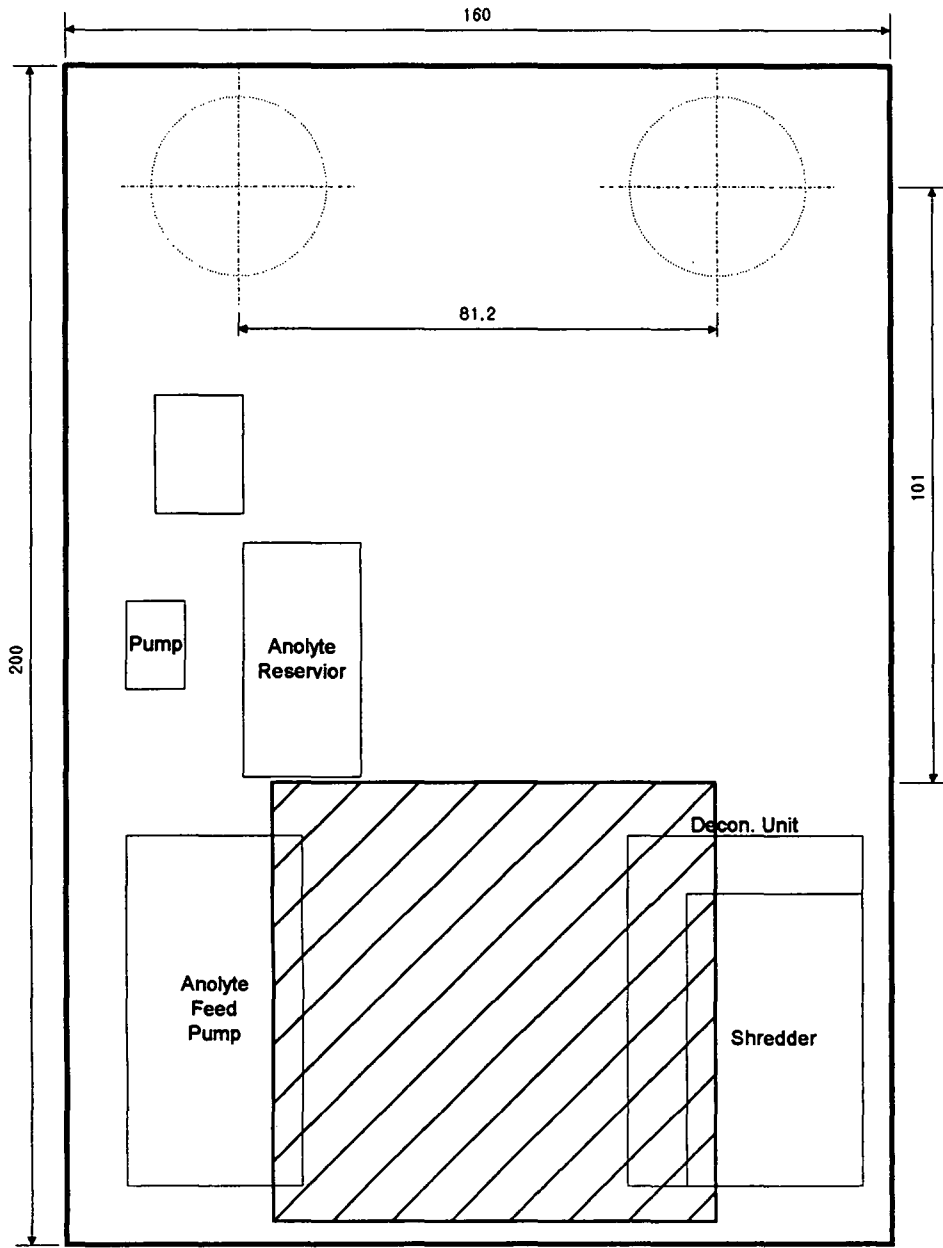


그림 3.3.36 방사성 실증 시험용 유기성폐기물 분해 공정 장치 배치 개념도 (입면도)

5. 결과 요약

폐기물 분류 및 처분 정책에 관하여 원자력 선진국(특히, 영국)과 유사한 정책을 채택하는 것을 가정으로 하여 핵연료주기 고체폐기물의 최적 감용 기술 선정에 대해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 고체 방사성폐기물에 대한 국내 분류 체계가 확립되어 있지 않다. 따라서, 고체폐기물 감용 기술 자체의 개발과 더불어, 폐기물 분류에 대한 체계의 정비 및 관련 기술의 개발이 조속히 병행되어야 한다.
- 종합적인 폐기물 관리 전략을 개발하여야 하며, 이는 작업자 및 일반 대중의 안전에 영향을 주지 않는 범위 내에서 모든 부류의 폐기물에 대한 처리, 포장, 운송, 저장 및 처분 방안이 최적화된 것이어야 한다. 종합적인 전략을 확립함으로써 방사성폐기물 관리의 가장 실질적이고 경제적인 해결책을 얻을 수 있을 것이다.
- 가압형경수로 내에서 증성자에 의해 방사화된 지르칼로이 핵연료 피복관은 상당량의 방사능을 방출하므로 조사가 끝난 후에도 상당한 기간 동안 차폐 시설 내에서 취급하고 저장하여야 할 것이다. 즉, 이는 핵연료 피복관을 상당 기간동안 원격 취급하여야 함을 의미한다.
- 시멘트 매질 내에 지르칼로이 피복관을 직접 고정화하는 방법은 상당한 타당성을 지니며 실질적인 폐기물 관리 방안이다.
- 지르칼로이 피복관 절편을 초고압 압축하는 것이 실질적인 방법이 되며, 상당한 감용 효과를 가져올 것으로 생각된다.
- 초고압 압축은 지르칼로이 피복관 절편 이외의 다른 폐기물도 이 장치로 처리할 수 있을 경우에만 경제적인 방법이 될 수 있을 것

이다.

- 전체적인 폐기물 관리 관점에서 잔류 핵연료를 제거하여야 할 필요가 있을 시는 전기화학적 제염이 상당히 효과적일 것이다.
- 전기화학적 처리 방법은 지르칼로이 피복관을 완전히 용해시키는 방법으로 이용할 수 있을 것이다. 이 공정은 핵연료봉 전체를 용해시키는 방법보다 실제적인 면과 안전성의 면에서의 이득을 줄 수 있는 공정이다.
- 지르칼로이 피복관 절편을 처리할 때 분진을 발생시킬 가능성이 있는 건식 공정은 화재의 위험을 경감시킬 수 있도록 불활성 분위기 하에서 운용되어야 한다.
- 지르칼로이 피복관 절편을 부분 용해(제염)하거나 전체 용해(제염 및 방사화 원소 농축)할 때 발생하는 액체폐기물을 처리하기 위해 이용할 수 있는 많은 기술들이 있다. 중간 저장 및 최종 처분 요건에 맞게 액체폐기물로부터 방사성 핵종을 제거하고, 농축한 다음, 고정화하기 위하여 이 기술들을 이용할 수 있을 것이다.

초우라늄 원소 및 핵분열생성물로 오염된 고체폐기물의 전처리 기술을 개발할 목적으로 사용후핵연료 피복관을 대상으로 제염 실증 실험을 수행하였다. 제염 방법으로는 기존의 질산 공정과 난용성 초우라늄 고체 물질을 용해시키는데 사용해 왔던 질산-Ag(II) 공정을 선정하여, 각각의 제염 효율을 평가하였으며, 이로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 사용후핵연료 피복관의 총 알파방사능 및 감마방사능 제거에 있어서 전기화학적으로 생성되는 Ag(II)를 사용하는 질산-Ag(II) 제염 공정은 기존의 질산 공정에 비해 훨씬 효과적이었다.
- 질산-Ag(II) 제염 공정의 적용에 의해 총 알파방사능은 최대

96.6 % 까지 제거할 수 있었던 반면에 감마방사능은 최대 30 % 까지 제거할 수 있었다.

- 질산-Ag(II) 제염 공정에 의한 총 알파방사능 제거에 있어서 전류, 질산농도 및 AgNO_3 농도가 증가할수록 제염 효율이 증가되었으며, 사용후핵연료의 연소도가 증가될수록 제거 효율은 감소하는 경향을 보였고, 온도에는 거의 무관하였다.

제 4 절 알파폐기물 감용 및 재활용 시험장치 설계 및 제작

1. 장치 개요

핵연료주기 시설로부터 발생하는 방사성폐기물은 화학적 특성이 다양하고 장반감기 핵종을 함유하고 있어, 인체에 대한 위해도가 매우 크기 때문에 고도의 처리기술에 의한 폐기물의 관리기술이 요구된다. 폐기물의 최적관리를 위해서는 폐기물내 사용 가능하거나 유용한 물질을 제염 또는 회수하여 재사용 함으로서 발생폐기물을 최소화하고, 처리기술의 고도화를 통한 고감용 그리고 장반감기 핵종의 분리, 농축 및 고화에 의한 심지층 대상 폐기물의 저감화 기술이 요구된다.

알파폐기물 감용 및 재활용 시험장치는 DUPIC, 사용후핵연료 차세대저장 등 핵연료주기 시설로부터 발생하는 TRU/FP 폐기물의 감용 및 재활용 공정의 특성 파악과 공정설계 및 운전자료 생산을 위한 bench scale 규모의 실험장치로서 장치의 전반적인 공정을 이해하고 또한 각 skid 별 세부공정별로 상세 설계, 제작, 설치 및 제반 공정에 따른 운전 지식을 도출하기 위한 시험 모델장치이다.

장치의 구성은 전기화학적 매개산화를 이용한 전기화학적 TRU/FP 폐기물 분해처리 및 표면 제염 장치, 분해/제염 폐기물 농축 및 화학제 재생 장치, 화학처리/UF Hybrid 장치, 액막 공정으로 크게 구분되며, 본 장치의 처리용량은 다음과 같다;

- 분해성 TRU/FP 폐기물 : 50 g/batch
- 난분해성 TRU/FP 고체폐기물 : 20×20×15 cm/batch

총괄 공정 개념도는 Fig. 3.4.1.1에 수록하였고, 각 장치의 특성은 Table 3.4.1.1과 같다.

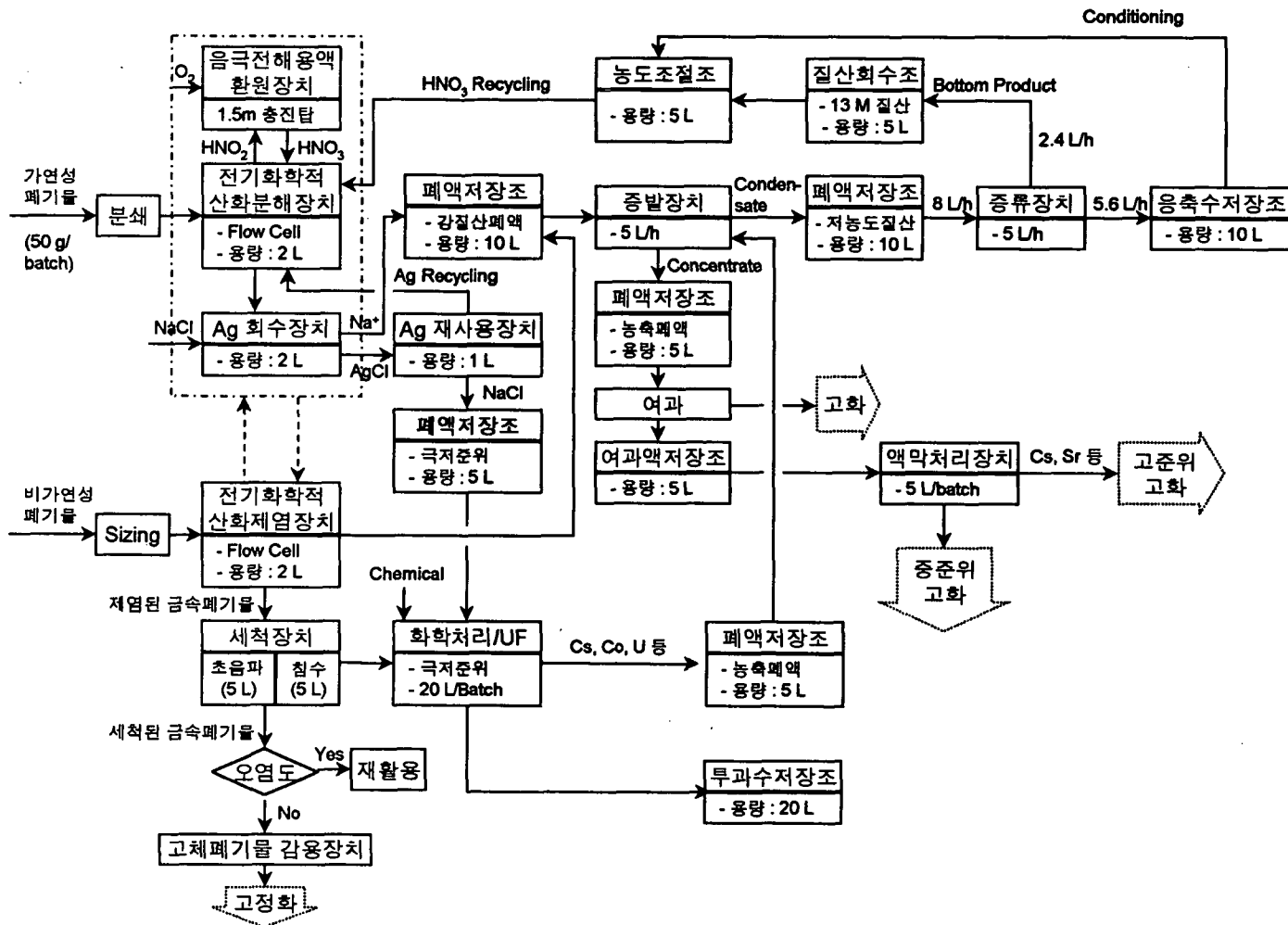


Fig. 3.4.1.1. Overall process scheme for volume reduction and reuse of TRU/FP wastes.

Table 3.4.1.1 Experimental units for the reduction and recycling of TRU/FP bearing wastes

공정 구성	단 위 공 정	용 량	용 도
전기화학적 TRU/FP 폐기물 분해처리 및 표면제염 공정	<ul style="list-style-type: none"> ● 전기화학적 산화 분해 장치 ● 전기화학적 매개 산화 제염장치 	<ul style="list-style-type: none"> ● 50 g/batch ● 2 L(반응기) 	<ul style="list-style-type: none"> ● 가연성 고체폐기물의 분해 ● 금속성 고체폐기물의 표면 제염
분해/제염 폐기물 농축 및 화학제 재생 공정	<ul style="list-style-type: none"> ● 분해/제염 폐기물 농축 장치 ● 화학제 재생 장치 	<ul style="list-style-type: none"> ● 5 kg/hr ● 2.4 L/hr (질산기준) 	<ul style="list-style-type: none"> ● 강질산 폐액농축/질산회수 ● 질산 농축 및 재생
화학처리/UF Hybrid 공정	화학처리/UF Hybrid 장치	20 L/h	장반감기 및 열발생 핵종 제거/농축
액막 공정	액막처리장치	5 L/batch	열발생 핵종 분리제거

2. 장치 설계 및 공학적 계산

가. 전기화학적 TRU/FP 폐기물 분해 및 제염 공정

(1) 공정 개요

전기화학적 매개산화 (Mediated Electrochemical Oxidation, MEO) 공정은 전해 cell의 anode에서 매개촉매 (mediator)를 산화시킴에 의해 유해한 유기물을 파괴시키는 수용성 공정으로써 산화된 매개촉매는 전해질의 Bulk 내에서 유기물을 산화시킨다. 이러한 공정에 의해서 유기물은 거의 완전히 파괴되어 궁극적으로는 유기물중의 탄소와 수소를 이산화탄소와 물로 거의 대부분 무기물화 시킨다. 또한 MEO는 초우란 산화물과 같은 난용성 방사능 물질을 용해시키는 능력도 있다. 그러므로 이 공정은 가연성 폐기물의 유해한 유기성분을 분해시킬 뿐만 아니라 방사능 성분을 용해시킬 수 있어, 초우란 원소로 오염된 금속성폐기물의 표면제염에도 적용할 수 있다. 이 공정을 통해 유해하면서 방사능을 띤 물질은 수용상에 그대로 존재하게 되고, 또한 조업온도가 낮고 (80℃ 이하) 상압에서 운전

되기 때문에 원천적으로 안전한 공정이다.

본 전기화학적 산화분해 및 제염장치는 알파방사능에 오염된 가연성 폐기물을 수용성 매질 내에서 전기화학적으로 재생되는 매개촉매의 산화 환원 반응을 이용하여 전기화학적으로 분해 제거시키고 및 비가연성 폐기물을 제염하는 기술을 개발하기 위하여 공정개발 및 기술의 타당성 검증 시험에 사용되는 설비이다. 본 장치는 향후 bench scale 장치의 설계 및 운전지식을 도출할 수 있는 기능을 갖출 수 있도록 제작되어야 한다.

이러한 목적을 수행하기 위하여 본 공정장치는 전기화학적 매개산화를 이용한 전기화학적 산화분해 장치와 제염장치로 구성된다.

(2) 공정내용 및 특성

(가) 전기화학적 산화 분해장치

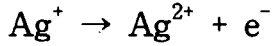
전기화학적 산화 분해장치는 전기화학적 산화분해계통, 재생성 매개촉매의 회수 및 재사용계통, 음극전해용액 재생계통 및 분해반응 시 발생하는 배기체의 처리계통으로 구성된다.

① 전기화학적 산화분해계통

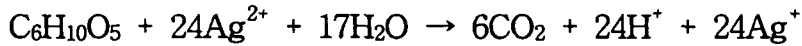
전기화학적 산화분해는 매개촉매의 전기화학적 산화와 이어서 발생하는 유기물의 파괴로 이루어진다. 이를 위하여 매개촉매로는 Ag를 사용하며, 전해질로는 질산이 사용된다. 이러한 전기화학적 반응을 위한 전해 cell은 anode와 cathode의 두 부분으로 이루어지며, 이 두 전극부 사이에 반드시 격막(separator)이 놓여져 두 전극부의 전해용액이 서로 혼합되는 것을 방지하여야 한다. 이때 사용하는 격막은 양이온 선택성 membrane (예로써 Nafion 117)이 사용된다. 매개촉매는 anode부의 전해용액(anolyte)에 첨가된다. 처리대상 폐기물은 anolyte에 연속적 또는 불연속적으로 유입되며, 어떤 경우에 있어서는 처리하기 용이하도록 격리된 chamber에 공급되기도 한다.

유기물중 cellulose를 전기화학적 매개산화에 의해 파괴하는 경우를 예

를 기술하면 다음과 같다. Anolyte 혼합물 (질산+AgNO₃+cellulose)을 anode실에 공급한 후 power supply를 통해 전류를 가해주면 매개촉매로 첨가해준 Ag(I) 이온은 anode에서 다음과 같이 Ag(II) 이온으로 산화된다.



Anolyte 내의 cellulose는 생성된 Ag(II)에 의해 공격을 받게되고 궁극적으로는 cellulose 내의 탄소가 이산화탄소로 전환된다. Cellulose는 (C₆H₁₀O₅)_x의 화학식을 갖는 직렬 사슬구조의 탄화수소이므로 162 g/mole의 분자량을 갖는 반복되는 단량체인 C₆H₁₀O₅는 Ag(II)에 의해 다음과 같이 완전 산화분해 된다.

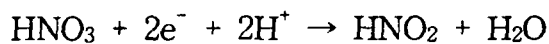


상기의 반응에서 보면 162 g의 cellulose를 분해하는데 24 moles의 Ag(II)가 필요하며, 이는 640 A·h의 전기량에 상당한다. Ag(II)는 유기물과 반응하자마자 Ag(I)로 환원되며, 이 환원된 Ag(I)는 anode에서 다시 Ag(II)로 산화되어 재생된다.

따라서 본 전기화학적 산화분해계통은 음극과 양극(Pt)으로 이루어진 전해 cell, 음극 및 양극 전해용액을 이송하는 펌프, 음극 및 양극 전해용액 공급탱크, power supply 및 산화분해 반응조로 구성된다.

② 음극 전해용액 재생계통

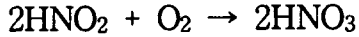
양극전해질 내의 매개촉매에 의해 분해된 유기물중의 수소원자 또는 물은 수소이온으로 전환되어 격막을 통해 음극으로 이동되고, 이것은 음극전해질인 질산과 반응하여 다음과 같이 질산을 아질산 (nitrous acid)으로 환원시킴과 동시에 물을 생성시킨다.



따라서 양극전해용액 내에서는 물이 소모되고 음극전해용액 내에서는 물이 생성된다. 그러나 전해용액에 있어서 물의 축적은 유기물 내의 수소와 관련되어 있다. 음극반응에서 생성된 아질산은 계속적으로 분해되어 NO_x를 생성시킨다.



이를 방지하기 위해서 아질산은 다음과 같이 산소와 접촉시킴에 의해 질산으로 재생하여야 한다.



산소는 수용액 내에서 용해도가 매우 낮기 때문에 이 공정자체의 효율이 크지는 않다. 따라서 유효한 전환효율을 얻기 위해서는 비교적 길다란 충전탑이 요구된다. LLNL에서는 자체적으로 개발한 turbo-aerator를 사용하여 전해용액을 산소와 격렬하게 혼합시키는 방법을 사용하고 있다.

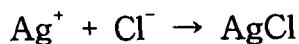
따라서 본 음극 전해용액 재생계통은 음극전해용액 환류 탱크, 충전탑(또는 aerator) 및 아질산 용액 공급펌프로 이루어진다.

③ 재생성 매개촉매의 회수 및 재사용계통

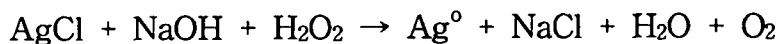
양극전해질 내의 매개촉매는 유기물의 분해가 완전히 종료된 후 재사용을 위해 전해용액으로 부터 회수된다. 이때 매개촉매의 회수 및 재사용은 화학적인 방법과 전기화학적인 방법으로 이루어질 수 있다. 본 장치는 공정의 타당성 검증에 목표를 두고있기 때문에 두 가지 방법을 동시에 시험할 수 있는 설비로 제작되어야 한다.

• 화학적 회수 및 재사용 계통

질산전해질 내의 Ag는 다음과 같이 NaCl을 첨가해줌으로써 AgCl 형태로 회수가 가능하다.



AgCl은 백색의 미세한 분말형태로 침전되어 회수되며, 다시 금속 Ag로 재생하여 재사용하기 위해 다음과 같은 화학적 처리를 거치게 된다. 이 방법은 AgCl을 Ag로 환원시키기 위해 NaOH 및 과산화수소수의 혼합액을 사용한다.



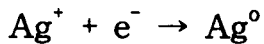
회수된 금속 Ag는 질산용액 내에서 용해시켜 재사용한다.

따라서 본 화학적 회수계통은 화학제(NaCl) 저장조, 화학반응/침전조,

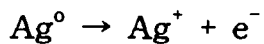
여과기 및 상등액/여과액 저장조, 화학제 공급펌프로 구성되며, 재사용 계통은 화학반응조, 고-액 분리기, 분리액 저장조, Ag 용해조, 화학제(NaOH, H₂O₂) 저장조로 구성된다.

• 전기화학적 회수 및 재사용 계통

질산 전해용액 내의 Ag(I)를 다음과 같이 전착법으로 회수하는 공정으로 반응의 산화환원 전위는 0.799 V (vs. NHE) 이다.



전착된 Ag⁰는 다시 전기화학적 방법으로 용해시켜 양극전해조에 공급함으로써 재사용된다.



따라서 본 전기화학적 회수 및 재사용계통은 Ag 전극이 포함된 전착/용출 전해 cell 및 power supply로 구성된다.

④ 배기체 처리계통

전기화학적 산화분해계통의 음극실 및 양극실과 음극 전해용액 재생계통으로부터 발생하는 모든 기체성 생성물들은 주위환경으로 배출되기 전에 휘발성 성분을 제거하기 위하여 수집되어 처리되도록 배기체 처리설비를 설치한다.

전기화학적 산화분해계통 및 음극 전해용액 재생계통으로부터 발생하는 기체는 생성기체 흡수용 packed scrubber column을 거쳐 방출되도록 한다. Scrubber를 통과하여 순환되는 액체의 pH가 사전에 결정한 한계치에 도달되었을 때에는 세척수 저장탱크로 배출되도록 한다.

따라서 본 배기체 처리계통은 packed scrubber column, 세척수 공급 탱크 및 세척수 공급 펌프로 구성된다.

(나) 전기화학적 매개산화 제염장치

전기화학적 매개산화 제염장치는 전기화학적 산화분해장치를 그대로 이용할 수 있으며, 부가적으로 제염대상물을 설치하고 제염하는 제

염조를 갖추기만 하면 된다.

(3) 설계 요구사항

(가) 설계조건

본 전기화학적 산화분해 및 제염장치는 가연성 폐기물을 전기화학적으로 분해 제거시키고 비가연성 금속성폐기물의 제염 시험이 가능하도록 설계 제작되어야 한다. 이를 위한 공정별 운전조건을 살펴보면 다음과 같다.

- 사용화학적제 : HNO_3 (5~10 M), NaCl, NaOH, H_2O_2 , AgNO_3
- 온도 : up to 90°C
- 압력 : 14.7 psig

(나) 설계기준

본 전기화학적 산화분해 및 제염장치는 다음과 같은 기준이 만족되도록 설계 제작되어야 한다.

- 운전온도 : 90°C
- 운전압력 : 1.2 기압 (G)
- 설계온도 : 120°C
- 설계압력 : 2 kg/cm^2
- 시스템 가열 및 냉각속도 : 40°C/hr
- 내화학적, 내진성 고려
- 산화분해조 및 제염조 용적 : 2 L

① 운전온도 및 압력

전기화학적 산화분해 및 제염 시험 시 조업온도 조건은 약 80°C 이지만 유기물이 산화분해 되면서 열이 발생될 수 있으며, 이를 고려하여 90°C 를 최대 운전온도로 결정하고, 이때 운전은 상압에서 수행되므로 최대 운전압력을 상압으로 결정한다.

② 설계온도 및 압력

설계압력은 운전압력의 2배를 취했으며, 따라서 본 장치에서는 2 kg/cm^2 가 되도록 한다. 또한 본 장치의 설계온도는 설계압력에 상응하도록 120°C 로 결정한다.

③ 가열 및 냉각속도

본 장치는 내산성 및 반응의 진행상황을 잘 관찰할 수 있도록 하기 위해 주로 glassware로 제작되어야 하고, 따라서 열 충격을 고려하여 가열 및 냉각속도를 결정할 필요가 있다. 현재 Corning사에서 판매하는 QVF process system용 glassware는 120°C 까지의 갑작스런 온도변화에도 견디는 것으로 알려져 있다. 본 장치에서는 이와 같은 기술적인 정보를 고려하여 가열 및 냉각속도를 120°C 의 1/3인 40°C 로 결정한다.

④ 내화학적 및 내진성

본 장치는 강산용액 조건에서 운전되므로 내산성을 가져야 하며 및 반응의 진행상황을 잘 관찰할 수 있도록 하기 위해 주로 glassware로 제작되어야 한다. 따라서 충격에 약한 유리의 특성을 고려하여 내충격성을 갖도록 설계 제작되어야 한다.

⑤ 산화분해조 및 제염조의 용적

본 전기화학적 산화분해 및 제염장치에서 주 반응이 일어나는 산화분해조 및 제염조의 용적은 소규모 실험 및 실증에 적합하도록 각각 2 L로 결정한다.

(다) 계측제어 요구사항

본 전기화학적 산화분해 및 제염장치의 설계 시 각종 펌프류, 가열기, 교반기 및 power supplier의 제어를 비롯하여 온도, 압력 등을 계측 및 제어하기 위하여 별도의 제어반을 설치하고 한곳에서 조작이 용이하도록 설계 제작하여야 한다.

(라) 주변설비와의 연관 시설

본 전기화학적 산화분해 및 제염장치의 설계 시 요구되는 유

털리티 및 주변설비는 다음과 같다.

- 전원 : 220 V, 3 ϕ , 60 Hz
- 냉각수 : 25 $^{\circ}$ C 이하
- 계통수 : 탈염수 (초순수)
- 연결장치 : 세척장치, 증발/증류장치

(마) 주위조건

본 전기화학적 산화분해 및 제염장치의 설계 시 고려되어야 할 주위 조건은 다음과 같다.

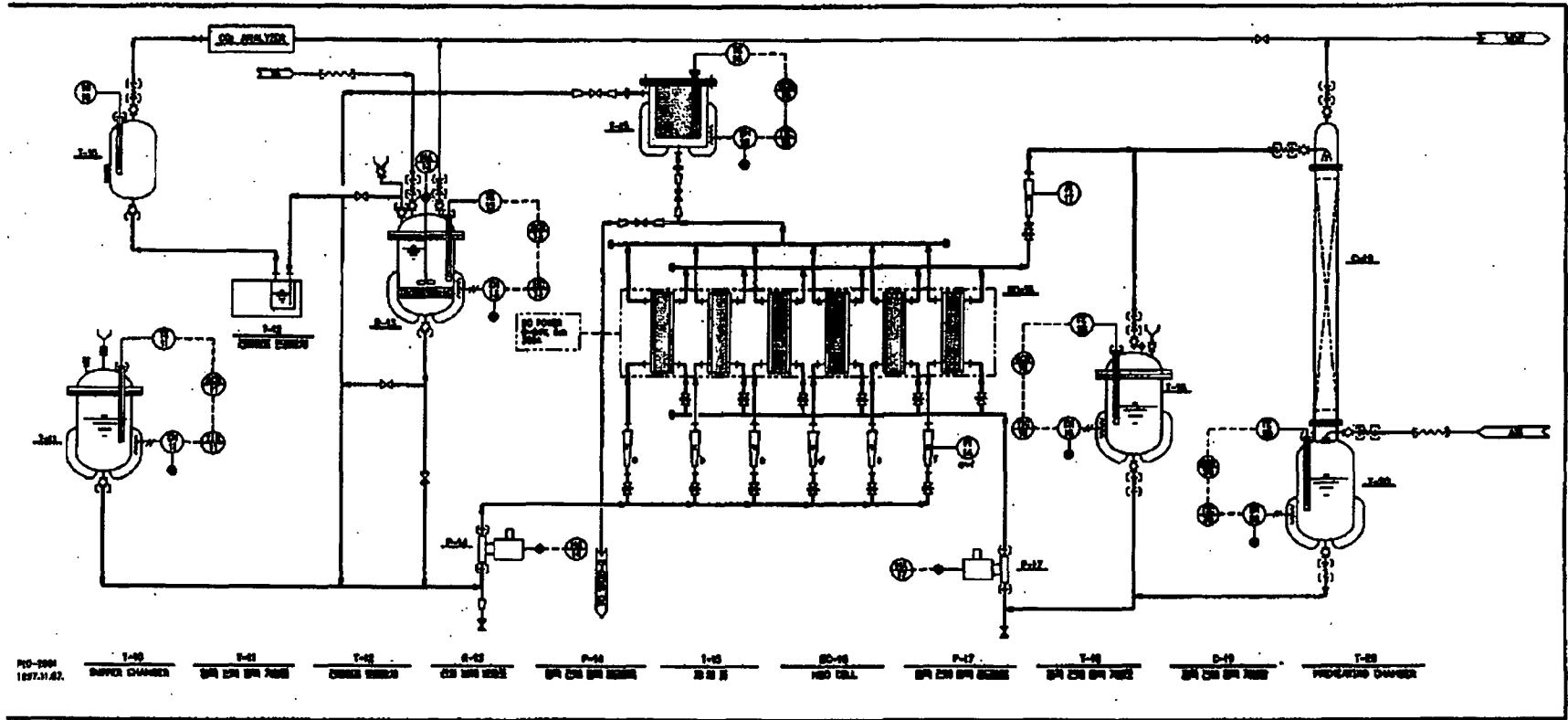
- 온도 : 5~50 $^{\circ}$ C
- 습도 : 95% 이하
- 압력 : 대기압

(4) 장치의 도면, 주요 구성품 규격 및 사양

(가) 전기화학적 산화분해 및 제염 공정도

전기 화학적 TRU/FP 폐기물 분해 및 재처리 공정

(600L x 200W)



(나) 주요 구성품 규격 및 사양

① 전기화학적 산화분해 장치

구성부품명		규격 및 사양		수량	특성
전 기 화 학 적 산 화 분 해 계 통	산화분해 반응조 (T-2)	Type Capacity Material	Vertical Cylindrical 2 L Glass	1 set	.온도감지 및 제어 .교반기 .N ₂ 주입구 .유기물투입구 .Glass Filter
	DC Power Supply	Voltage Capacity Channel	0~24 V 300 A 6	1 set	.50A/channel
	양극전해용액 저장조 (T-3)	Type Capacity Material	Vertical Cylindrical 3 L Glass	1 set	.온도감지 및 제어 .10M 질산 저장/ 공급
	음극전해용액 저장조 (T-4)	Type Capacity Material	Vertical Cylindrical 2 L Glass	1 set	.온도감지 및 제어 .10M 질산 저장/ 공급
	MEO Cell (EC-1)	Type Material Anode Cathode Membrane	Flow Cell Silicon, Teflon Pt (50 cm ²) Pt/Ti (50 cm ²) Nafion 117	6 set	.6개의 cell을 병렬 로 연결
	양극전해용액 공급펌프 (P-1)	Type Capacity Head Mat'l Model	Gear Pump 3 GPM Teflon SATURN SP-	1 set	.유량제어 가능 .내산성 .온도 : 90℃
	음극전해용액 공급펌프 (P-2)	Type Capacity Head Mat'l Model	Gear Pump 1 GPM Teflon SATURN SP-	1 set	.유량제어 가능 .내산성 .온도 : 90℃
	전기냉동 진공펌프 트랩장치	Chamber Size Min. Temp Chamber Mat'l Model	2 L -55 ℃ stainless steel VT255A	1 set	.배출구 .Glass Top Plate
	Buffer Chamber (T-1)	Type Capacity Material	Vertical Cylindrical 2 L Glass	1 set	.발생기체 포집
	배관, Fitting, Valve류	Material	.용액접촉부 : Glass or Teflon .기타 : SUS 316		

구성부품명		규격 및 사양		수량	특성	
재 생 성 매 개 측 매 회 수 및 재 사 용 계 통	염화은 생성 반응조 (T-7)	Type	Vertical Cylindrical	1 set	.교반기	
		Capacity	3 L		.저면 원뿔형	
		Material	Glass		.배출구	
		염화나트륨 저장조 (T-6)	Type	Vertical Cylindrical	1 set	.배기구
		Capacity	1 L	.NaCl 저장/공급		
		Material	Glass			
		탈염수 저장조 (T-5)	Type	Vertical Cylindrical	1 set	.배기구
		Capacity	3 L	.탈염수 저장/공급		
		Material	Glass			
		염화은 분리기 (SL-1)	Type	Filter Funnel	1 set	.pore size :
	Capacity	1 L		0.45 μm		
	Material	Glass				
	금속 Ag 생성 반응조 (T-8)	Type	Vertical Cylindrical	1 set	.교반기	
	Capacity	1.5 L			.저면 원뿔형	
	Material	Glass			.배출구	
	NaOH 저장조 (T-9)	Type	Vertical Cylindrical	1 set	.배기구	
	Capacity	1 L			.2M NaOH 저장/공	
	Material	PE			급	
	H ₂ O ₂ 저장조 (T-10)	Type	Vertical Cylindrical	1 set	.배기구	
	Capacity	1 L			.2 M H ₂ O ₂ 저장/공급	
	Material	Glass				
	화학제 공급펌프 (P-4, P-5)	Type	Metering	2 set	.유량제어 가능	
	Capacity	0.5 L/min			.내화학성	
	Head Mat'l	SUS				
	금속 Ag 분리기 (SL-2)	Type	Filter Funnel	1 set	.pore size :	
	Capacity	0.5 L			0.45 μm	
	Material	Glass				
	전착/용출 전해 Cell (EC-2)	Type	Flow Cell (FC)	3 set	.각각의 RC, FC는병 렬로 연결 .전체적인 Cell 배치는 RC-FC 순으로 직렬 연결	
			Rotating Cylinder (RC)	3 set		
		Anode/Cathode Mat'l				
		. FC : Graphite Felt (170cm ²) . RC : Ag (190cm ²)				
		Membrane	Nafion 117			
	배관, Fitting, Valve류	Material				
			.용액접촉부 : Glass or Teflon .기타 : SUS 316			

구성부품명		규격 및 사양		수량	특성
음극 전해용액 재생계통	음극전해용액 재생탑 (R-1)	Type Size Packing Mat'l Column Mat'l	Packed Column Ø50mm×H1,500 mm Glass bead or Ceramic Glass	1 set	.O ₂ 공급 .상단 용액분배기
	Preheating Chamber (T-11)	Type Capacity Material	Vertical Cylindrical 1 L Glass	1 set	.충진탑을 통해 냉각 된 용액 가열 .온도감지 및 제어
	Preheater (H-1)	Type Capacity	Electric Mantle or Immersion 0.2 kW	1 set	.용액 예열
	배관, Fitting, Valve류	Material	.용액접촉부 : Glass or Teflon .기타 : SUS 316		
배기 체 처리 계통	생성기체 흡수·세척탑 (R-2)	Type Size Packing Mat'l Column Mat'l	Packed Column Ø100mm×H600 mm Ceramic Acryl	1 set	.상단 배기구 .상단 용액분배기 .하단 배기체 입구 .내화학성
	흡수/세척액 저장조 (T-12)	Type Capacity Material	Vertical Cylindrical 3 L PE	1 set	.알칼리용액 저장/ 공급
	흡수/세척액 공급펌프 (P-3)	Type Capacity Head Mat'l	Gear Pump 0.4 GPM SUS or Teflon	1 set	.내화학성
	배관, Fitting, Valve류	Material	.용액접촉부 : Glass or Teflon .기타 : SUS 316		

② 전기화학적 매개산화 제염장치

구성부품명		규격 및 사양		수량	특성
	제염조 (T-13)	Type Capacity Size Material	Rectangular 3 L W150×L200×H100 mm SUS (Teflon Coating)	1 set	.상단 뚜껑절치 .내부에 Rack 또는 basket 설치 .온도감지 및 제어 .내부 Teflon Coating
	가열기(H-2)	Type Capacity	Electric Immersion 0.5 kW	1 set	.가열기 표면은 내 화학성을 갖도록 처리
	배관, Fitting, Valve류	Material	.용액접촉부 : Glass or Teflon .기타 : SUS 316		

(5) 설계 계산 내역

(가) 전기화학적 산화분해장치

① 전기화학적 산화분해계통

산화분해 반응조 (T-2)

- 용량 : 2 L
- 근거 : 약 50 g의 cellulose 물질을 1 batch에 분쇄하여 넣고 분해시킬 수 있는 용량을 기준으로 하였음.

Power Supply

- 용량 : 200 A
- 근거 : 50 g의 cellulose 물질을 2시간 이내에 완전 분해시킬 수 있는 용량을 가정하였음. 이때 전류효율은 50%로 가정함.

$$- (50\text{g}/160\text{g}) \times 640 \text{ A}\cdot\text{h} \times (1/2\text{h}) \times (1/0.5) = 200 \text{ A}$$

양극용액 저장조 (T-3)

- 용량 : 3 L
- 근거 : 산화분해 반응조(T-2)의 용량에 50% 여유도 고려
- $2 \text{ L} \times 1.5 = 3 \text{ L}$

음극용액 저장조 (T-4)

- 용량 : 2 L
- 근거 : 양극용액 저장조(T-3) 보다 약간 작아도 무방함, 실제 음극전해용액 부피는 약 1 L로 고려.

전기화학적 산화분해 (MEO) Cell (EC-1)

- 형식 : Flow cell
- 양극 및 음극
 - 양극 : Pt (W 5 cm × L 10 cm = 50 cm², 6 개)
 - 음극 : SS, Ti, Pt/Ti (W 5 cm × L 10 cm = 50 cm², 6 개)

- 격막 : Nafion 117 또는 Nafion 417 (W7 cm × L20 cm, 6 개)

양극전해용액 공급펌프 (P-1)

- 용량 : 3 gpm
- 근거 : 전해반응의 한계전류밀도를 고려하여 적절한 유량 선택

음극전해용액 공급펌프 (P-2)

- 용량 : 0.6 gpm
- 근거 : 양극전해용액 공급펌프 용량의 1/5로 가정

전기냉동 진공펌프 트랩장치

- Chamber 용량 : 2 L
- Chamber 온도 : ~ -50 °C
- Chamber 재질 : 스테인레스강

Buffer Chamber (T-1)

- 용량 : 70 L
- 근거 : Cellulose 50 g이 완전 분해되었을시 발생할 수 있는 총 이산화탄소 부피의 10배를 가정

$$- (50\text{g}/162\text{g}) \times 22.4 \text{ L/mole} \times 10 = 69.1 \text{ L}$$

② 음극전해용액 재생계통

음극전해용액 재생탑 (R-1)

- 형식 : 충전탑 (ceramic 또는 glass bead)
- 크기 : $\phi 50 \text{ mm} \times \text{H } 1,500 \text{ mm}$

예열 chamber (T-11)

- 용량 : 1 L
- 근거 : 음극용액 부피와 같게 계산

Preheater (H-1)

- 형식 : Immersion heater
- 용량 : 0.2 kW

• 근거 :

- 소요열량 : $Q = M C_p \Delta T$
 $= 1 \text{ kg} \times (80-25) \text{ }^\circ\text{C} = 55 \text{ kcal}$
 $= 0.064 \text{ kWh} (1 \text{ kWh} = 860 \text{ kcal})$
- 가열속도 : $40 \text{ }^\circ\text{C/hr}$
- 가열시간 : $55 \text{ }^\circ\text{C}/(40 \text{ }^\circ\text{C/hr}) = 1.375 \text{ hr}$
- 가열기 용량 : $0.064 \times 1.375 \times 2 = 0.176 \text{ kW}$
(공학적 여유도 : 100%)

③ 재생성 매개촉매 회수 및 재사용계통

염화은 생성 반응조 (T-7)

- 용량 : 3 L
- 근거 : 양극전해용액 부피의 1.5배 계산
- $2 \text{ L} \times 1.5 = 3 \text{ L}$

염화나트륨 저장조 (T-6)

- 용량 : 1 L
- 근거 : 양극전해용액 내의 Ag 를 전부 AgCl로 회수 할 용액의 부피
- 회수 할 Ag 양 : $0.5 \text{ mol/L} \times 2 \text{ L} = 1 \text{ mole}$
- 저장조의 NaCl 농도 : 2 mol/L
- NaCl 소요 부피 : $1 \text{ mole}/(2 \text{ mol/L}) = 0.5 \text{ L}$
- 따라서 여유도를 고려하여 1 L로 산정

탈염수 저장조 (T-5)

- 용량 : 3 L
- 근거 : 염화은 생성반응조 세척 시 소요되는 탈염수량 및 장치의 균형을 고려

화학제 공급펌프 (P-4)

- 용량 : Max. 0.5 L/min

- 근거 : NaCl 및 탈염수 공급을 고려하여 적절한 유량 선택

AgCl 분리기 (SL-1)

- 용량 : 1 L
- 근거 : 양극전해용액과 반응에 소요되는 NaCl 용액을 합한 용액 부피의 1/5을 Filter Funnel에 채워 고-액 분리를 하는 것으로 가정
 - $(2 \text{ L} + 0.5 \text{ L}) \times 0.2 = 0.5 \text{ L}$

금속 Ag 생성 반응조 (T-8)

- 용량 : 1.5 L
- 근거 : 환원제로 사용하는 NaOH와 H₂O₂의 농도를 모두 2 mol/L로 맞추어 사용했을 때 필요한 반응조의 부피를 산정 (화학 양론적으로 AgCl 1 mol 당 NaOH 1 mol, H₂O₂ 1 mol이 소요)
 - $(1 \text{ mol/L}) / (2 \text{ mol/L}) + (1 \text{ mol/L}) / (2 \text{ mol/L}) = 1 \text{ L}$
 - 여유도 50% 고려 : 1.5 L

NaOH 저장조 (T-9)

- 용량 : 1 L
- 근거 :
 - 저장조 NaOH 농도 : 2 mol/L
 - NaOH 소요량 : 1 mole
 - NaOH 소요 용액의 부피 : $(1 \text{ mol}) / (2 \text{ mol/L}) = 0.5 \text{ L}$
 - 여유도 고려 : 1 L

H₂O₂ 저장조 (T-9)

- 용량 : 1 L
- 근거 :
 - 저장조 H₂O₂ 농도 : 2 mol/L
 - H₂O₂ 소요량 : 1 mole

- H₂O₂ 소요 용액의 부피 : (1 mol)/(2 mol/L) = 0.5 L

- 여유도 고려 : 1 L

화학제 공급펌프 (P-5)

- 용량 : Max. 0.5 L/min
- 근거 : NaOH 및 H₂O₂ 공급 속도를 고려하여 적절한 유량 선택 (발열반응시 저유량으로 환원제를 공급함으로써 반응속도를 조절할 필요가 있음)

금속 Ag 분리기 (SL-2)

- 용량 : 0.5 L
- 근거 : 금속 Ag 생성 반응조 (T-8)에 존재하는 용액부피의 1/2이 최대로 Filter Funnel에 채워져 고-액 분리를 하는것으로 가정
- 1 L × 0.5 = 0.5 L

전착/용출 전해 Cell (EC-2)

- 형식 : Flow cell 또는 Rotating Cylinder
- 양극 및 음극
 - 재질 : Ag
 - 크기 : 1020 cm²
 - Flow cell의 경우 : W 10 cm × L 17 cm = 170 cm², 6 개
 - Rotating Cylinder의 경우 : Ø 3 cm × L 20 cm, 6 개
 - 근거 : 1 mole의 Ag (107.87 g, density= 10.56 g/cm³)를 0.1 mm 두께로 전착 시키거나 용출 시키는 것으로 가정
- 격막 : Nafion 117 또는 Nafion 417

④ 배기체 처리계통

생성기체 흡수/세척탑 (R-2)

- 형식 : 충전탑 (ceramic)

- 크기 : $\varnothing 100 \text{ mm} \times \text{H } 600 \text{ mm}$

흡수/세척액 저장조 (T-12)

- 용량 : 3 L
- 근거 : 장치의 균형을 고려

흡수/세척액 공급펌프 (P-3)

- 용량 : $\sim 0.4 \text{ gpm}$
- 근거 : 기체가 발생하는 평균속도의 약 20배로 순환시킨다고 가정
 - 이산화탄소의 평균 발생속도 : $6.9 \text{ L} / 2 \text{ hr} = 58 \text{ ml/min}$
 - 펌프용량 : $58 \text{ ml/min} \times 20 = 1.2 \text{ L/min}$

(나) 전기화학적 매개산화 제염장치

① 제염조 (T-13)

- 용량 : 3 L
- 근거 : 양극전해용액 부피의 1.5 배 계산
 - $2 \text{ L} \times 1.5 = 3 \text{ L}$

② 가열기 (H-2)

- 형식 : Immersion heater
- 용량 : 0.5 kW
- 근거 : 질산용액의 환류조건에서 제염이 수행된다고 가정
 - 소요열량 : $Q = M C_P \Delta T$

$$= 2 \text{ kg} \times (87-25) \text{ }^\circ\text{C} = 124 \text{ kcal}$$

$$= 0.143 \text{ kWh} \text{ (} 1 \text{ kWh} = 860 \text{ kcal)}$$
 - 가열속도 : $40 \text{ }^\circ\text{C/hr}$
 - 가열시간 : $62 \text{ }^\circ\text{C} / (40 \text{ }^\circ\text{C/hr}) = 1.55 \text{ hr}$
 - 가열기 용량 : $0.143 \times 1.55 \times 2 = 0.443 \text{ kW}$ (공학
적 여유도 : 100%)

나. 분해/제염폐기물 농축 공정

(1) 공정 개요

증발기는 폐액을 가열하여 그 용매를 증발시키는 폐액농축공정이다. 방사성폐액의 처리에는 주로 염, 산 등이 함유된 폐액을 처리하는데 쓰여 왔으며, 원자력발전소, 재처리 시설, 사용후핵연료 중간저장시설 등에서 발생한 폐액을 농축에 성공적으로 적용되어 왔다. 증발공정은 보통 폐기물 처리의 최종 단계는 아니며, 다른 공정과 연계되어 사용된다. 재활용공정에서는 SILVER II, 표면화학제염, 화학처리/UF 공정에서 발생하는 질산과 염이 함유된 폐액을 농축하기 위해 사용되며, 회수된 응축수의 질산을 재생하기 위해 응축수는 증류장치에 그리고 농축물은 여과장치로 보내진다.

증발기는 크게 가열장치와 기액분리장치로 구성되어 있다. 가열장치는 보통 다관형(shell-and-tube) 열교환기가 사용되고, 기액분리장치로는 증발기 본체 및 그 안에 기액분리를 위해 설치된 충돌방해판과 비말제거장치가 있다.

증발기 설계시 고려해야 하는 주요 요소로는 열전달, 기액분리 및 에너지 효율이다. 증발장치의 주목적은 폐액의 제염이기 때문에 이 중에서 기액분리가 제일 중요하다.

(2) 공정내용 및 특성

증발기에서 폐액은 다관형 열교환기의 관내로 주입되고, 셸측으로는 가열 매체인 수증기가 주입된다. 따라서 셸측에서 관측으로 열전달이 일어나고, 일정 압력하에서 관측의 온도가 폐액의 끓는점에 도달하면 폐액이 증발하기 시작한다. 소량의 액상을 함유한 증발기체는 증발기 본체에 이동해 들어가고, 본체에 설치된 충돌 방해판과 비말 동반장치에 의해 액체 방울들이 제거되어 바닥의 폐액 (농축물)에 합류되고 위쪽으로 순수한 기체가 올라간다. 증발기 본체 바닥의 농축물은 공급폐액과 함께 일정기

간 주입되며, 본체 바닥의 농축물의 수위에 따라 방출된다.

필요에 따라 부유고체의 제거, 부식 방지를 위한 pH 조절 등을 위해 공급폐액을 전처리하기도 한다. 또한 농축물의 거품형성 방지를 위해 증발기 운전 중에 화학물질을 증발기 본체에 주입하기도 한다.

공급 폐액의 성분에 따라 열교환기 관 및 본체에 부식, 침식, 염석출, 관석형성 등이 일어나 열효율을 떨어뜨리고, 장비수명이 단축될 수 있기 때문에 감압운전이 필요할 경우가 많다. 이외의 감압운전의 장점은 Ru 같은 휘발성 방사성핵종의 휘발도가 낮아지기 때문에 제염계수가 높아진다는 사실이다.

가열매체인 수증기는 일정 압력에서 포화온도에 도달한 수증기가 주입되고, 그 증발잠열이 관측으로 전달되어 포화액체가 되어 나온다.

생성물 중 분리된 기체는 응축되어 회질산용액이 되고, 이 용액은 질산회수를 위한 증류장치로 주입된다. 방출된 농축물은 일정기간 저장용기에 보관된다. 농축물의 농도 또는 방사능이 제한치에 달하면 증발기 운전이 정지되고, 저장된 농축물은 다음 단계의 재활용 공정인 여과장치로 보내어 진다.

(3) 설계조건

(가) 설계조건

공급 폐액의 성분(산, 염 등)에 따라 많은 운전문제가 발생한다. 대표적으로는 비말동반, 거품발생, 관석형성, 염석출, 오염, 부식, 침식, 안전성 문제를 들 수 있다. 기상으로의 비말동반배출이 일어나고, 콜로이드 등에 의해 거품발생이 일어나 수위가 증가하면 증발기 제염계수가 크게 떨어진다. 이를 방지하기 위하여 증발기 본체 내부에 충돌방해판과 비말 제거장치가 설치되어야 한다. 충돌 방해판은 열교환기와 본체의 연결 부위에 본체 바닥을 향하여 비스듬히 설치되고, 비말 제거장치는 본체의 증기 공간의 위쪽에 위치한다.

열교환기의 관의 경우 관석 형성, 염 석출, 오염, 부식, 침식 등으로 열

전달이 나빠지고, 장비의 수명이 단축된다. 따라서 상대적으로 열전달계수가 크고 내식성이 큰 재료로 증발기를 제조하여야 한다.

TBP같은 유기물질은 고온에서 질산과 반응하여 폭발할 수 있다. 따라서 폐액 증발온도를 낮추어야 하며, 이를 위해 감압운전을 통해 폐액의 끓는점을 낮추고 또한 가열매체의 최대 온도를 제한하여야 한다.

(나) 설계기준

분해/제염 폐기물 농축 공정 장치는 다음과 같은 기준이 만족되도록 설계, 제작되어야 한다.

- 설계온도 : < 100 ℃ (운전온도 : 90 ℃)
- 설계압력 : 0.01 ~ 1 atm (운전압력 : 100 mmHg)
- 용량 : 5 kg/hr
- Material of construction : SUS-304, -304L, -316, -316L

(Austenitic Stainless Steel)

(다) 제측제어 요구사항

증발기 운전은 보통 본체의 수위 조절을 통하여 이루어지기 때문에 수위측정장치, 수증기 공급제어장치, 폐액공급제어장치, 농축물 방출 제어장치가 필요하다.

(라) 주변설비 연관 시설

분해/제염 폐기물 농축 공정 장치 설계 시 주변 설비와의 연관 시설은 다음과 같다.

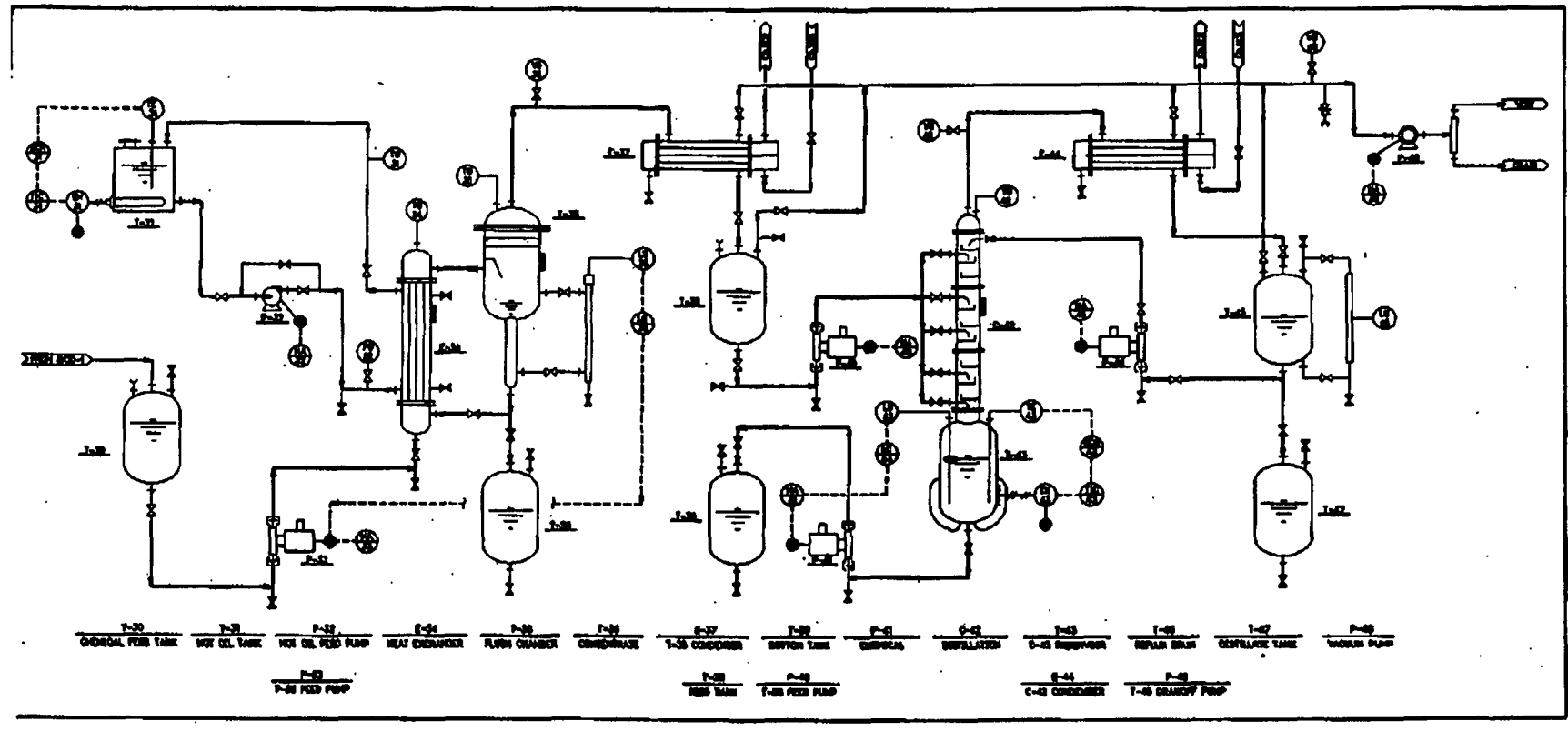
- 전원공급 : 220 V, 3 phase, 60 Hz
- 수증기 : 100 ℃
- 응축기용 냉각수 : 20 ℃ 이하

(4) 장치도면, 주요 구성품 규격 및 사양

(가) 분해/제염 폐기물 농축 공정도

분해 / 제염 피로물 농축 및 화학제 재생공정

(500L x 200W)



(나) 주요 구성품 규격 및 사양

① 주요 구성품

번호	품 명	규격 및 사양	수 량	특 성
1	Heat Exchanger	Type : Vertical Shell & Tube Heating Rate : 2,500 kcal/hr Material : SUS 304	1 set	- 폐액증발용
2	Disengagement Chamber	Type : Cylindrical body, Coned bottom, Impingement baffle & Deentrainment Device installed Dimension : 40 ϕ × 100cm Material : SUS 304	1 set	- 기액분리장치 - DF for one circulation > 100
3	Condenser	Type : Shell & Tube Heating Rate : 2,000 kcal/hr Material : SUS 304	1 set	- Overhead vapor 응축용
4	Chemical Pump	Type : Centrifugal Capacity : 5 L/min Discharge Press : 2 kg/cm ² Head Material : SUS 316	2 set	- 폐액 공급용 - 농축물 방출용

② 측정 및 지시계

번호	품 명	규격 및 사양	수 량	특 성
1	온도지시계		1 set	- 응축수 온도 지시
2	- 압력지시계 - 조절계		1 set	- 수증기 공급압, 끓는점오름, 본체내 압력 지시 및 조절
3	수위조절계		1 set	- 증발기 본체 수위 조절

(5) 설계 계산 내역

(가) Heat Exchanger (E-34)

- 증발량 : 5 kg (5~10 M HNO₃ 수용액)/1hr 중에서 80% 증발
- 4 kg water/hr로 가정함.

- 열량 (Q)

- 비열 : 1 kcal/kg · °C
- 잠열 : 540 kcal/kg
- $Q = (4 \text{ kg/hr}) [(1 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}) \times (120^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) + 540 \text{ kcal/kg}]$
= (4 kg/hr) (640 kcal/kg)
= 2,560 kcal/hr → 2,500 kcal/hr

(나) Disengagement Chamber (T-35)

- Vapor headroom의 길이

표준형 증발기의 경우 1~2 m의 길이가 권고됨. 여기서는 소용량이기 때문에 최하 길이 1 m를 가정하였음.

- 지름

- 상관식 $DF = 1.9 G^{0.76}$
여기서 $G = \text{vapor mass flow rate}$
= 50 ~ 145 kg/h m² of disengaging area
→ DF = 37 ~ 85에 해당

Capacity (kg/h)	Diameter (cm)	
	DF = 40	DF = 80
5	35	22
10	48	30
15	59	37

- Conservative design을 위해 용량 10일 때의 중간값 40 cm로 선택하였음.

(다) Hot Oil Tank (T-31)

- 열량 : 2,500 kcal/hr = 2.91 kW → 4 kW 선정
- DOW THERM OIL 유량 (W)
 - 2,500 kcal/hr = (W kg/hr) (0.5 kcal/kg · °C) (100°C-80°C)
 - $W = 2,500 / (0.5 \cdot 20) = 250 \text{ kg/hr} = 4.2 \text{ kg/min}$
- P-32 (Hot Oil Feed Pump)의 용량은 5LPM으로 운전이 필요함.

(라) Condenser (E-37)

- LMTD = 65 °C
- $U_D = 300 \text{ kcal}/(\text{m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C})$
- Heat transfer area = 0.10 m²
- 열량 = [300 kcal/(m² hr °C)] (0.10 m²) (65 °C) ≅ 2,000 kcal/hr

다. 화학제 재생공정

(1) 공정 개요

증류기는 증발기에서 나오는 응축수인 묽은 질산 용액을 증류하여 진한 질산용액으로 농축한다. 진한 질산용액은 폐액처리공정(재활용 공정에서는 SILVER II 및 표면화학제염)에 재 사용되고, 탑상 제품인 묽은 환경에 방출되거나 폐액처리시설에 재 사용된다.

증류장치의 주요 구성품은 증류탑, 전 응축기, 환류 분할기, 가열기이다. 증류탑 내에는 기액분리를 위한 일련의 단(tray)이 일정간격으로 설치된다.

증류기는 보통 상대휘발도가 2 이상인 혼합물을 분리하는데 쓰인다. 재활용 공정에서 발생하는 폐액은 보통 염-질산-물 계를 구성하게 되는데, 이 계는 공비점을 형성하기 때문에 원하는 농축도를 얻기 위해서는 적절한 운전 범위(농도 범위)를 찾아야 한다. 실제로 질산농축을 위한 증류기는 공비점 이하에서 탑 아래로 질산이 농축하도록 운전된다.

(2) 공정내용 및 특성

증류에 의해 분리될 희질산 폐액이 증류탑의 폐액 공급단으로 유입된다. 여기서 공급단에 유입되는 폐액의 온도는 운전 중 공급단의 온도와 같게 맞추어 주어야 한다. 공급단으로 유입된 폐액은 일련의 단을 통하

여 최 하부의 reservoir로 하강하게 되는데, 이때 가열기에 의해 가열되어 상승하는 증기와 사이에 물질전달이 일어난다. 보통 증류탑의 설계와 해석에 있어서 각 단에서 단을 떠나 상승하는 증기와 단으로 유입되는 액체가 기액평형을 이루고 있다고 가정한 후 단 효율을 고려한다. 이와 같은 원리로 공비점 이하에서 상대휘발도가 큰 물질인 물은 탑 위로 상승하게 되고, 작은 물질인 질산은 탑 아래로 하강하여 농축한다. 탑 아래의 액체 중 일부는 reservoir에서 증발되어 탑에 재 주입되고, 일부는 생산물인 질산용액으로 추출된다. 탑 위의 증기(거의 수증기)는 응축기에서 응축된 후 일부는 환류로서 탑에 재 주입되고, 일부는 응축수로 추출된다.

(3) 설계조건

(가) 설계조건

공급 폐액이 질산을 함유하고 있기 때문에 장비의 부식으로 수명이 단축된다. 따라서 상대적으로 열전달계수가 크고 내식성이 큰 재료로 증발기를 제조하여야 한다.

질산-물의 상대휘발도는 온도에 따라 크게 달라진다. 결국 증류기의 운전 압력에 따라 크게 달라진다. 운전압력이 낮아지면, 끓는점이 낮아지고 상대휘발도가 커진다. 그러나 압력이 낮아지면 boilup에 의해 생성된 기체 부피가 커지게 된다. Boilup 속도가 일정한 조건에서 운전압력을 계속해서 낮추게 되면 기체 상승속도가 매우 커지게 되고 탑 상하부의 압력 강하가 커지게 되어 하강하는 액체를 동반하여 상승하게 되어 탑의 효율이 떨어진다. 기체 상승속도가 더욱더 커질 경우 모든 하강 액체가 증기와 더불어 탑위로 배출하게 된다. 따라서 최적 운전압력은 상대휘발도와 액체동반에 미치는 영향을 고려해야 한다. Hanford 재처리 시설의 증류기는 100 mmHg의 압력으로 운전되었다.

(나) 설계기준

화학제 재생 공정 장치는 다음과 같은 기준이 만족되도록 설계, 제작되어야 한다.

- 설계온도 : < 100 °C
- 설계압력 : 진공 ~ 1 atm (운전압력 : 100 mmHg 기준)
- 용량 : 2.4 L/hr(질산 기준)
- Material of construction : SUS 304, 304L, 316, 316L, Austenitic Stainless Steel

(다) 계측제어 요구사항

화학제 재생공정 장치에는 다음과 같은 계측/제어 장치가 설치되어야 한다.

- 조성 제어 장치
응축물 및 탑저물질의 원하는 순도를 얻기 위해 필요한 장치로써 각각 환류비와 boilup rate을 조절하여 제어된다.
- 탑내 용량 제어 장치
증류탑에는 급등 용량을 감당할 장비가 갖추어지지 않기 때문에 축적되는 응축물과 탑저물질을 가능한 빨리 배출하여야 한다.
- 증기압차 측정/제어 장치
저압운전 증류기에서는 운전압력이 미세하게 변하더라도 탑내 절대압이 매우 심하게 변동되어 끓는점이 크게 달라진다.
- 압력 제어 장치
증류기는 항상 일정 압력으로 운전되어야 하기 때문에 이를 제어해야 한다. 흔히 응축기의 환기량을 조절하여 압력을 제어한다.

(라) 주변설비 연관 시설

화학제 재생공정 장치의 주변 설비와의 연관시설은 다음과 같다.

- 전원공급 : 220 V, 3 phase, 60 Hz
- 응축기용 냉각수 : 20 °C 이하

(4) 장치도면, 주요 구성품 규격 및 사양

(가) 화학제 재생공정의 개념도

앞의 분해/제염 폐기물 농축 공정도에 함께 나타내었다.

(나) 주요 구성품 규격 및 사양

① 주요 구성품

번호	품명	규격 및 사양	수량	특성
1	Heater	Type : Heating Mantle Heating Rate : 2 kW	1 set	- 폐액증발용
2	Distillation Column	Type : Cylindrical body No of Trays : 12 Feed Tray : multiple Dimension : $\phi 7 \times 154$ cm Material : SUS 304	1 set	- 기액분리
3	Condenser	Type : Shell & Tube Heating Rate : 2,000 kcal/hr Material : SUS 304	1 set	- Overhead vapor 응축용
4	Reflux Drum	Capacity : 6 L Material : SUS 316	1 set	- 응축물 저장용
5	Chemical Pump	Type : Centrifugal Capacity : 5 l/min Discharge Press : 2 kg/cm ² Head Material : SUS 316	2 set	- 환류 공급용 - 농축물 방출용
6	Vacuum Pump	Type : Centrifugal Capacity : 30 l/min Discharge Press : 1 atm Head Material : SUS 316	1 set	- 압력조절용

② 측정 및 계기

번호	품명	규격 및 사양	수량	특성
1	증기압차 측정 및 조절계		1 set	- 탑내 증기압차 지시 및 조절
2	조성조절계		2 set	- 환류비 조절 - Boilup rate 조절
3	수위조절계		2 set	- 응축기 수위 조절 후 응축물 방출 - 탑 하부 수위조절 후 탑하부 물질 방출
4	압력조절계		1 set	- 탑내 압력 일정 유지

(5) 설계 계산 내역

(가) Distillation Column (C-42)

① 최소단수 = 3

- 계산근거(Fenske eq.)

위 치	성 분	기상	액상	K	α
탑 상	물	0.999973	0.99838	1.002	58.94
	질산	2.7×10^{-9}	0.00162	1.017	
탑 하	물	0.727	0.66	1.102	1.372
	질산	0.273	0.34	0.803	

② 최소환류비 = 0.148

- Underwood's correlation

- 최적환류비 = 0.5

③ 이론단수 및 Feed 단

- McCabe-Thiele Diagram

· 상평형자료 : P = 200 mmHg에서의 물-질산 평형자료 이용

· $y = 0.333x - 1.8 \cdot 10^{-5}$ for rectifying section

· $y = 1.526x - 0.178$ for stripping section

- 총이론단수 = 5

- Feed 단 = 3

- 탑효율 = 50 % 가정

- 실제 단수 = 10 (12단으로 제조)

- 실제 Feed 단 = 6 (Multiple feed로 제조)

④ 단 간격 및 지름

- 단간격 : 12 cm

- 단지름 : 7 cm

(나) Heater (T-43)의 용량 : 2 kW

라. 화학처리/UF Hybrid 공정

(1) 공정 개요

본 공정은 저준위/극저준위로 발생하는 세척폐액으로부터 악티나이드와 같은 장반감기 핵종과 세슘, 스트론튬과 같은 열 발생 핵종만을 선택적으로 제거하여 농축하는 공정이다.

핵종이 포함된 농축액은 증발농축공정에 주입하여 최종 감용하게 되며 처리수(생성수)는 세척조의 공정수로 재사용한다.

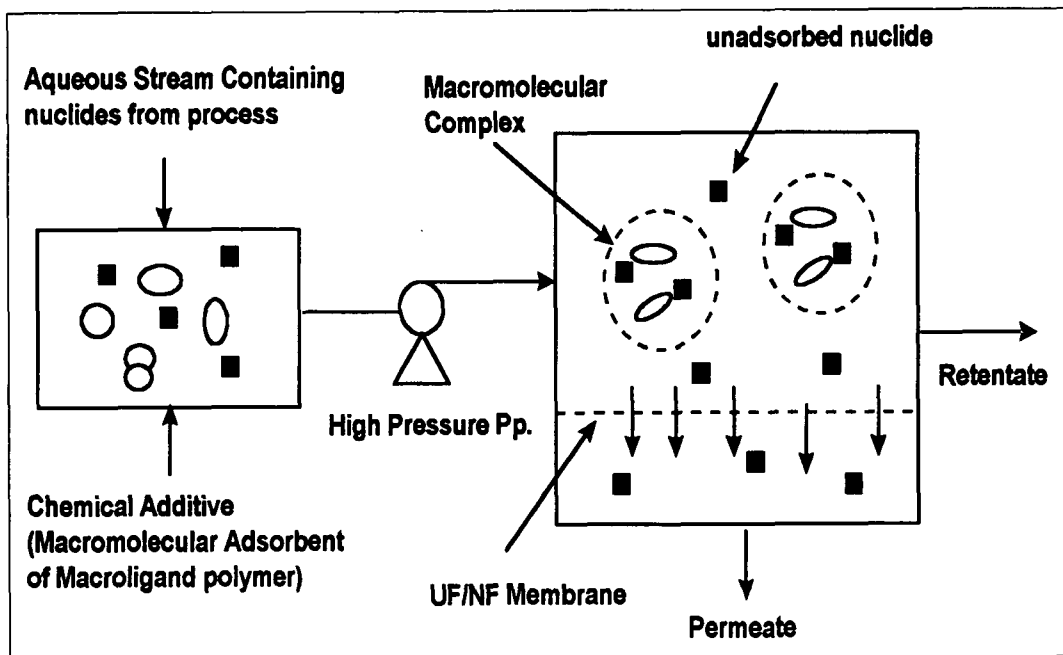


Fig. 3.4.2.1. Chemical treatment/UF Hybrid process.

(2) 공정내용 및 특성

(가) 공정내용

본 공정은 화학처리와 한외여과막의 2단계로 구성된다.

① 화학처리공정

폐액을 한외여과막 모듈에 주입하기 전에 폐액내의 처리대상

핵종별로 화학제를 주입하여 농도, pH, 온도 등을 조절함으로써 화학제(거대분자 : 흡착제, 착화제, 침전제)에 핵종이 결합됨. 핵종이 결합된 화학제는 한외여과막 공정에 주입됨.

② 한외여과막 공정

한외여과막 공정은 물질의 크기와 모양에 따라 분리되는 공정으로서 핵종이 결합된 화학제는 한외여과막에 의해서 분리됨. 폐액을 한외여과막에 주입하면 막을 투과한 액은 처리수 (permeate)로서 생성하게 되고, 막을 투과하지 못한 농축액 (retentate)는 재 순환하여 감용처리한다. 이 때 한외여과막 공정은 적절한 압력과 유속으로 조절된다.

(3) 설계요건

(가) 설계조건

화학처리/UF Hybrid공정은 화학제(거대분자)에 대한 핵종의 결합특성 및 핵종이 결합된 화학제의 분리시험이 가능하도록 설계함.

● 화학처리 공정

- 사용화학제 : $KFeCN$

$TiO_2(Ti(OH)_4)$

PEI / PAA / Succinic Acid

$CsCl$ / $SrCl_2$ / $UO_2(NO_3)_2$

- 온도 : 20~25℃(상온)

● 한외여과막 공정

i) 고압펌프 : · Motor drive, Pump head and Variable speed

Controller

· Pressure relief valve

· Capacity

Flowrate : 4 ℓ/min

Max. press : 100 psi

Horse power : 1/2 Hp

· 압력 및 유속을 동시에 조절이 가능

ii) Membrane and Module

- Type : Hollow Fiber
- MWCO : 10,000
- Length : 64 cm
- Internal Dia : 0.5 mm
- Membrane area ; 0.9 m²
- Permeation rate : 1.2 ℓ/min

iii) Back flushing

- Flowrate : 4 ℓ/min
- Pressure : 1기압
- Back Flushing Controller (Digital timer)
 - Time is set and then autocontrolled

iv) Heat exchanger and Temperature Controller

- For Constant Feed Water Temperature

v) Pressure Gauge

Range : Max. 100psi(psi scale)

vi) Temperature indicator (Digital)

vii) Flowmeter

Flowrate range : Max. 25 ℓ/min

(나) 설계기준

화학처리/UF Hybrid 공정 장치는 다음 기준이 만족되도록 설계, 제작되어야 한다.

- Hold-up tank : 20 L (effective)
- 운전압력 : ~ 100 psi
- 온도 : 상온 (25℃)

- Flow rate : 4 l/min

- 운전중 Hold-up tank의 온도가 setting한 온도치보다 높게 되면 cooling system(Heat exchanger)이 자동으로 작동하여 냉각수가 순환함으로써 온도를 조절함.
- Backflushing unit는 Pressurized Pump와 Backflushing Pump 조 작이 서로 연계하여 주기적으로 작동(Time control)
- System을 이동식 Module type으로 제작

(다) 계측제어 요구사항

본 Unit 내 펌프, 압력, 온도, 유속 등을 계측 및 제어하기 위하여 별도의 제어반을 설치하고 한곳에서 조작이 용이하도록 설계되어야 하며, Hold-up tank에 Level switch가 장착되어 원수가 공급되지 않을 때는 장비가 자동으로 정지되어야 한다.

(라) 주변설비 연관성

화학처리/UF Hybrid 공정 장치에 요구되는 유틸리티 및 주변 설비 연관성은 다음과 같다.

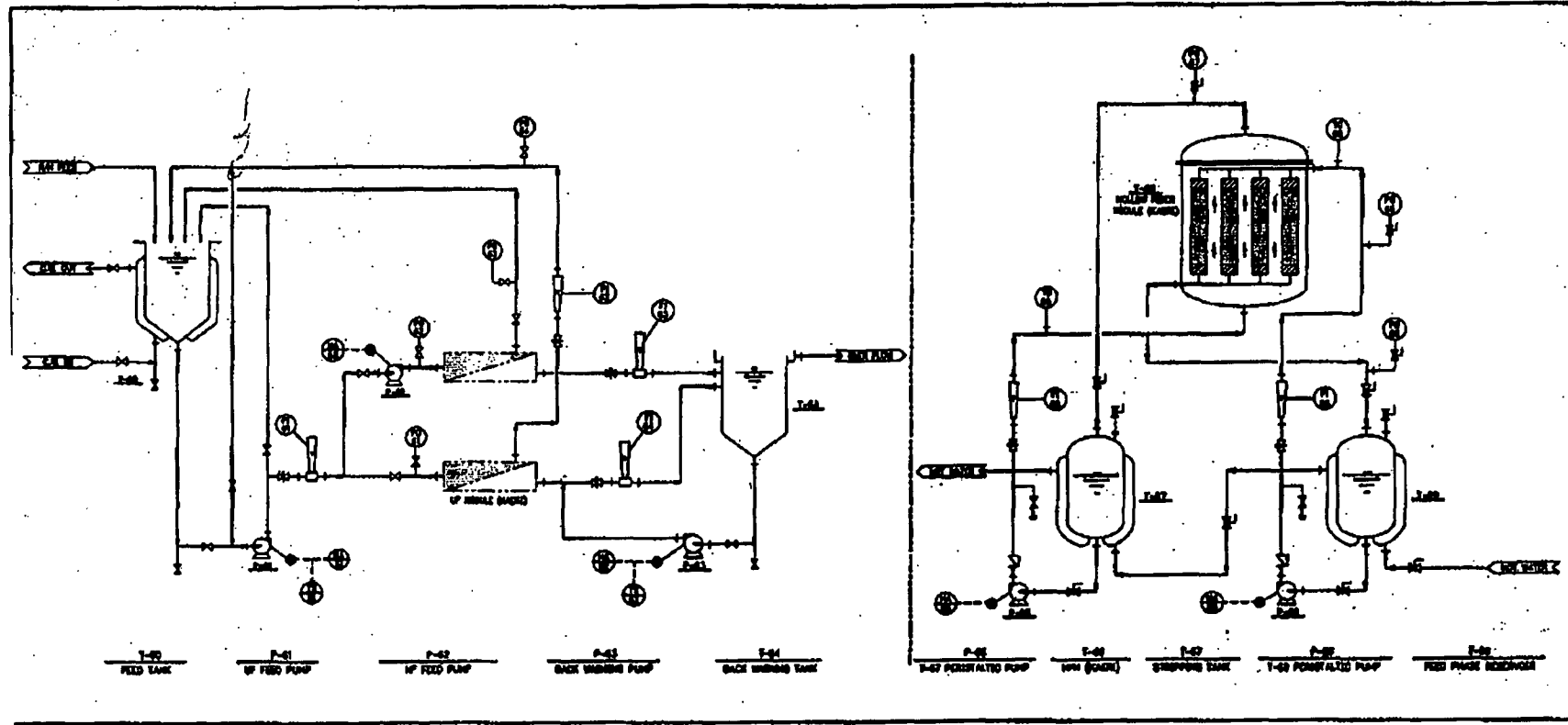
- 전원공급 : 220Volts, 3phase, 60Hz
- Make up water : 탈염수
- 세척공정 및 증발농축기와 연결되어 가동

(4) 장치도면, 주요구성품 규격 및 사양

(가) 화학처리/UF Hybrid 공정도

화학처리 / UF HYBRID 및 액막공정

(600L x 200W)



(나) 주요 구성품 규격 및 사양

① 주요 구성품

No	구성부품명	규격 및 사양	수량	특 성
1	Hold-up Tank	Type : Bertical Cylindrical Capacity : 20 ℓ Mat'1 : PE or PP	1set	· 온도감지 및 제어 · 화학제 주입 · Level switch
2	Storage Tank	Type : Vertical Cylindrical Capacity : 20 ℓ Mat'1 : PE or PP	1set	
3	Heat exchanger and Temperature Controller		1set	
4	Pressurized Pump	Max. Press : ~100 psi Flow rate : 4 ℓ/min Horse power : 1/2 Hp	1set	· Press relief valve · 압력 및 유속을 동시 제어가능
5	Back Flushing Pump	Press : 1atm Flowrate : 4 ℓ/min Back flushing Controller	1set	· Time set and auto controlled
6	UF Membrane and Module	Hollow Fiber type MWCO ; 10,000 Mat/1 : polysulfone Length : 63.8 cm Surface area :	1set	

② 측정 및 지시계

No	구성부품명	규격 및 사양	수량	특 성
1	Temperature Indicator and controller		1EA	Hold up Tank 용액 온도지시 및 온도자동조절
2	Feed Water Flow meter	Range : Max. 30 ℓ/min	1EA	
3	Retentate Flow meter	Range : Max. 30 ℓ/min	1EA	
4	Pressure Gauge	Range : Max. 100 psi	3EA	
5	Solenoid valve		4EA	
6	Needle valve		3EA	
7	Level Switch		1EA	Hold-up tank 내 수위측정

마. 액막 공정

(1) 공정 개요

액막공정은 증발농축폐액으로부터 열발생핵종인 세슘과 스트론튬을 선택적으로 분리제거하기 위한 지지액막(SLM)공정이다.

SLM공정은 미세다공성 고분자막 (thin layer)에 의해서 공급액과 탈리액으로 분리되는 2개의 수용액을 포함한다. SLM내에는 대상핵종과 Complex가 용이한 유기리간드가 함침된다.

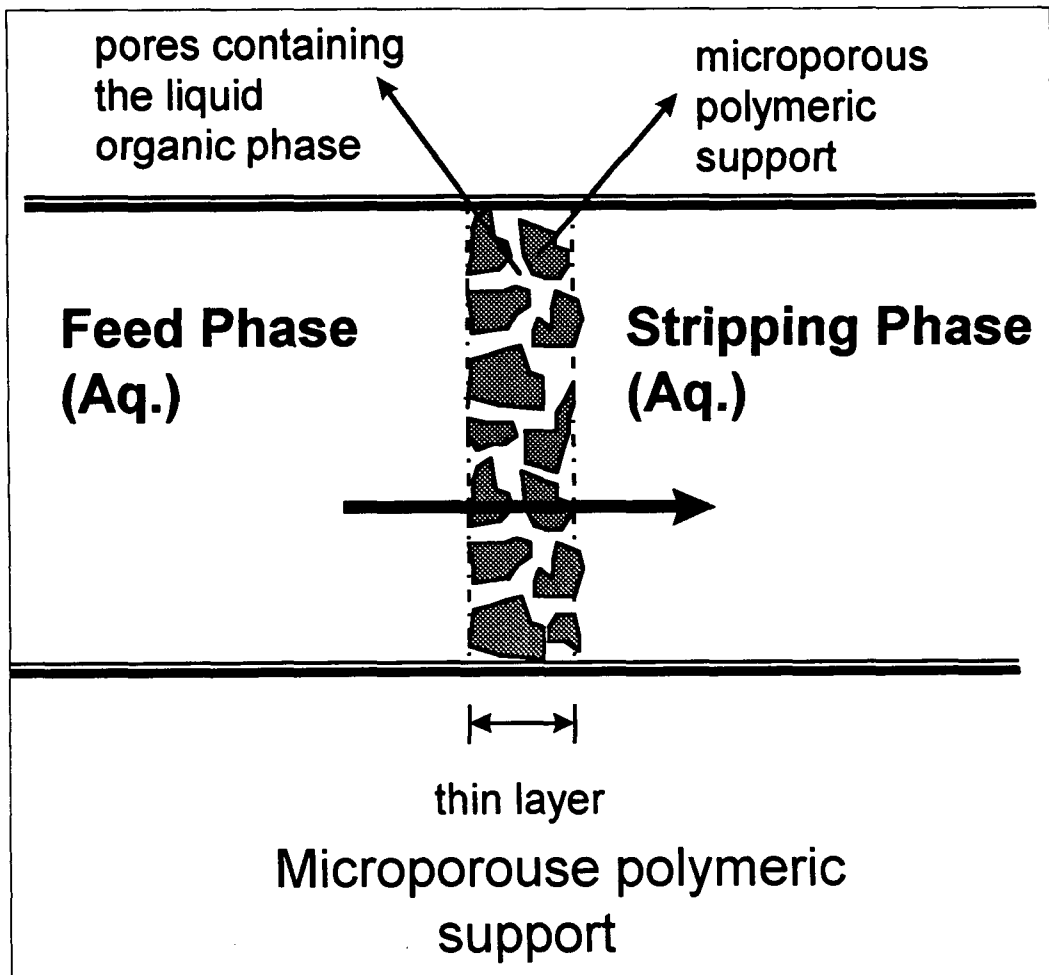


Fig. 3.4.2.2. Liquid membrane process.

(2) 공정내용 및 특성

Hollow fiber module로 된 SLM의 연속공정으로 본 공정은 화학 처리와 한외여과막의 2단계로 구성된다. Hollow fiber tube측으로 유기리간드(추출제)를 peristaltic pump를 이용해 막내에 함침시킨다. Hollow fiber측으로는 stripping phase(=1 N HNO₃)를 주입하고 shell측으로는 feed phase를 주입하여 향류 접촉시킨다. 이때 feed와 strip용액은 연속적으로 재 순환시킨다. 조업은 strip용액의 핵중농도가 특정농도로 농축될 때까지 연속 조업하게 된다. 이때 SLM module에 주입되는 feed와 stripping용액은 적절한 유속으로 조절된다.

(3) 설계요건

(가) 설계조건

SLM공정은 강산함유 폐액으로부터 세슘과 스트론튬을 선택적으로 분리 제거시험이 가능하도록 설계함.

- 사용화합제 : 유기리간드(Calix[4]arene dibenzoether)
 - 3 ~ 5N HNO₃(feed phase)
 - CsCl, NaCl, NaOH 등 Salts
 - 1N HNO₃(stripping phase)
- 온도 : 20 ~ 30 °C
- 압력 : 1 기압
- Membrane : Hollow Fibre Extraction Module
 - Polypropylene fibers : 0.4 mm ID
 - 0.03 mm wall thickness
 - 0.05 μm pores
 - Effective mass transfer area : 0.2 m²
- Pumps : peristaltic pumps, Flow to 2 L/min
- Tubing : 내산(viton tubing)
- Temp. Controll and Indicator(Digital) : 20 ~ 30 °C (Feed and Stripping Solution)
- Pressure gauges : Max. reading 1 bar

(나) 설계기준

액막 처리 공정 장치는 다음의 기준이 만족되도록 설계, 제작되어야 한다.

- Membrane Module : Shell side volume이 Lumen volume보다 훨씬 커야함.
- 운전압력 : 상압
- 온도 : 20, 25, 30 ℃
- Feed Bath Vol. : 5 L
- Stripping Bath Vol. : 10 L
- Feed Flow Rate : 1.5 L/min
- Stripping Flow Rate : 1.5 L/min
 - 운전중 Feed & Stripping Baths의 온도가 setting한 온도치보다 높게 되면 cooling system(Temp. Contol Water Bath)이 자동으로 작동하여 온도를 조절함.
 - System을 이동식 Module type으로 제작

(다) 계측제어 요구사항

본 Unit 내 펌프, 압력, 온도, 유속 등을 계측 및 제어하기 위하여 별도의 제어반을 설치하고 한곳에서 조작성이 용이하도록 설계되어야 하고, Feed 및 Stripping Bath 내 온도조절기가 설치되어 항온을 유지하도록 하며, Bath에 Level switch가 장착되어 원수가 공급되지 않을 때는 장비가 자동으로 정지되도록 하여야 한다.

(라) 주변설비 연관성

- 전원공급 : 220Volts, 3phase, 60Hz
- Make up water : 탈염수
- 증발농축기의 농축폐액과 연결되어 가동

(4) 장치도면, 주요구성품 규격 및 사양

(가) 액막 처리 공정도

앞의 화학처리/UF Hybrid 공정도에 함께 나타내었다.

(나) 주요 구성품 규격 및 사양

① 주요 구성품

No	구성 부품명	규격 및 사양	수량	특 성
1	Feed Bath	Type : Vertical Cylindrical Capacity : 5 ℓ Mat'l : PE or PP	1set	· 온도감지 및 제어 · Level switch
2	Stripping Tank	Type : Vertical Cylindrical Capacity : 10 ℓ Mat'l : PE or PP	1set	· 온도감지 및 제어 · Level switch
3	Water Bath		1set	· Feed & Stripping Tank의 온도조절
4	Pump	Peristaltic pumps Flow rate : 2 ℓ/min Viton and Marprene tubing	2set	
5	Membrane	Hollow Fiber Module ID : 0.4 mm Pore : 0.05 μm Mat'l : polypropylene Length : 63.8 cm Surface area : 0.2 m ²	1set	

② 측정 및 지시계

No	구성부품명	규격 및 사양	수량	특 성
1	Temperature Indicator and controller		1EA	Feed & Stripping Tank 용액 온도지시
2	Feed Water Flow meter	Range : Max. 3.5 ℓ/min	1EA	
3	Stripping Flow meter	Range : Max. 3.5 ℓ/min	1EA	
4	Pressure Gauge	Range : Max. 1 bar	4EA	psi Unit
5	pH Control	glass & reference electrode pH Auto-Titroprocessor 2 M NaOH	1EA	
6	Needle valve		4EA	
7	Level Switch		2EA	Baths 내 수위측정

3. 성능시험

가. 유기성폐기물 분해공정

유기성 물질로 셀룰로오스를 모의 폐기물로 선정하여 다음과 같은 실증 조건하에서 본 공정의 성능 시험을 수행하였다.

- 셀룰로오스 투입량 : 4.6 g
- 전류 : 6 A (본 장치의 전해셀은 6개로 이루어져 있으며, 따라서 각각의 전해셀에 1 A의 전류를 가해 줌)
- 양극전해용액의 조성 : 3.5 M HNO₃ + 0.25 M AgNO₃
- 음극전해용액의 조성 : 5 M HNO₃ + 0.25 M AgNO₃
- 용액의 온도 : 50 °C

상기 조건에서 수행한 분해시험 결과는 Fig. 3.4.3.1 및 Fig. 3.4.3.2에 수록하였다.

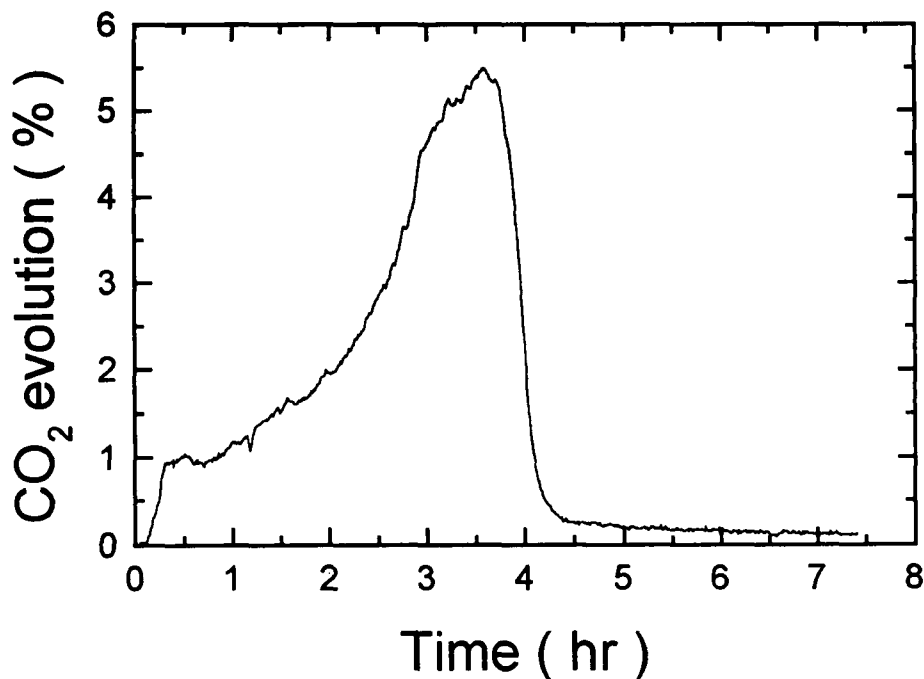


Fig. 3.4.3.1. Monitoring of CO₂ evolution during the MEO of cellulose.

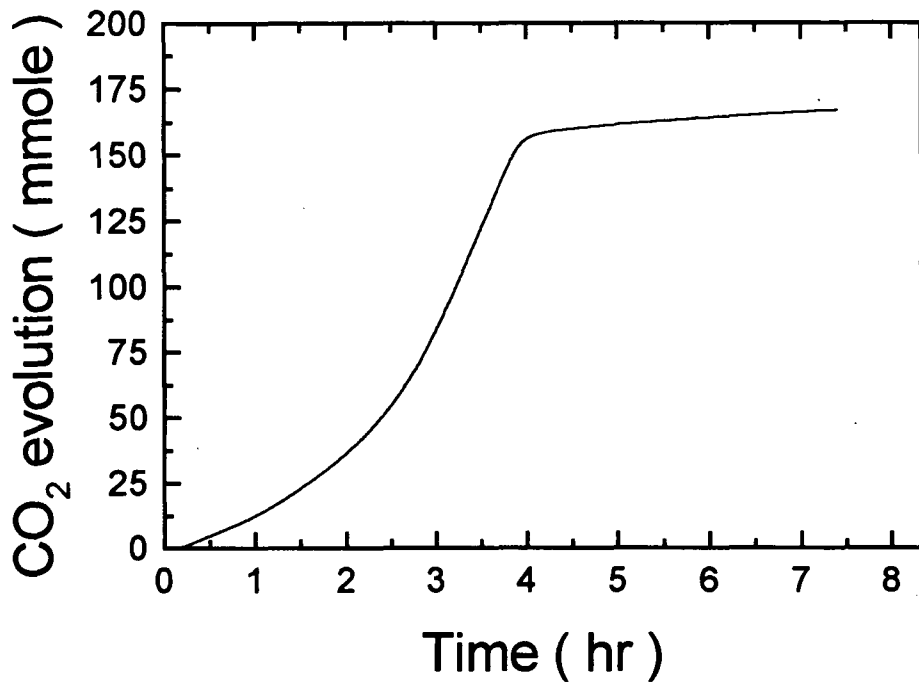


Fig. 3.4.3.2. Destruction behavior of cellulose by Ag(II)-mediated electrochemical oxidation.

Fig. 3.4.3.1은 셀룰로오스가 분해되면서 발생하는 이산화탄소 농도를 이산화탄소 분석기 (ZFR Type, Fuji Electric)를 사용하여 연속적으로 측정된 결과이며, Fig. 3.4.3.2는 발생한 이산화탄소를 누적량으로 환산하여 나타낸 결과이다.

본 실증시험 결과를 실험실의 소규모 실험장치에서 얻었던 분해결과와 비교해 보았을 때 약 90 %의 효율을 나타냄을 알 수 있었다. 실증 결과가 실험실 결과에 비해 다소 그 성능이 감소하는 것은 실험실에서는 음극으로 백금을 사용하였으나 실증장치에서는 티타늄을 사용하였고, 이로 인해 공정의 전압 상승과 각 전해셀에서 Ag(I) 이온이 Ag(II)로 산화되는 공정의 한계전류가 약 1 A 인데 실증시험에서도 1 A를 가해주었기 때문에 물 분해와 같은 부반응이 증가해서 일어날 가능성이 있는데 기인하는 것으로

보인다.

일반적으로 본 전기화학적 매개산화공정은 전해셀의 용량이 분해용량을 결정하기 때문에 scale-up이 실험실에서 얻어진 자료를 통해서도 가능한 것으로 알려지고 있다. 그러나 실제로는 장치의 규모가 증가함에 따라 전해셀의 용량 증대를 위한 장치의 제작 및 전원 공급기 등 부대 시설 등의 규모 문제 등 제반 여건이 충족되어야 하므로 어느 정도의 공학적인 여유도는 주어야 한다.

본 실증 결과를 통해서도 차후에 파일럿 규모로 scale-up 하는데 있어서 전기화학적 산화분해공정은 대체적으로 전해셀의 용량에 따라 분해용량이 결정될 수 있음을 보여주고 있음을 알 수 있다.

나. 분해화학적 농축 및 재생 공정

(1) 질산폐액의 농축 공정

운전압력 760 mmHg로 모의폐액(3.5 M HNO₃ + 0.5 mol% NaNO₃ solution)을 증발시켰다. 증발용기에 10 L의 폐액을 미리 주입하여 가열하였고, 총 30 L의 폐액을 공급하였다. 폐액의 공급은 수위가 미리 설정한 하한으로 떨어질 때 자동으로 공급되도록 level controller로 조절하였다. 온도가 105 °C로 상승하였을 때부터 시작하여 매 10분마다 응축액을 채취하여 질산농도를 분석하였다. 측정결과는 다음과 같다.

<u>Time [min]</u>	<u>Molarity</u>
10	1.47
20	2.81
30	3.54

총 발생 응축수 부피는 30.125 L였고, 최종 응축수의 질산농도는 2.17 M이었다.

(2) 질산 재생공정

증발기에서 발생한 응축수 중에서 8 L (2.17 M HNO₃ solution)

를 증류기로 공급하였다. 운전조건으로서 공급단 6단, 환류비 0.5, 운전압 760 mmHg를 선정하였다. 가열기의 질산 농축액이 약 2.5 L가 될 때(약 30분) 운전을 중지하여 농축액 및 응축액의 질산농도를 측정하였다. 측정 결과 질산농도는 농축액 6.03 M, 응축액 0.41 M이 나왔고, 단효율 100%로 계산한 결과 (농축액 6.94 M, 응축액 ~0.00 M)와 비교했을 때 총괄 탑효율은 86.9%로 계산되었다.

4. 결론

국내 실정에 적합하도록 도출된 핵연료주기 알파폐기물의 감용 및 재활용 공정에 대한 개념 및 단위공정이 반영된 종합공정 흐름의 타당성 검증을 위한 알파폐기물 감용 및 재활용공정 시험장치를 설계/제작하였으며, 유기성폐기물의 분해처리 공정의 타당성을 검증하였다.

유기성 폐기물로서 셀룰로오스를 선정하여 검증 시험을 수행한 결과 실험실 결과의 약 90 %를 만족하는 성능을 보였으며, 이를 통해 유기성폐기물의 분해용량은 전해셀의 용량에 직접 비례함을 알 수 있었다.

또한 분해 후 모의폐액에 대한 증발 농축 및 증류에 의한 재생 공정을 성공적으로 수행할 수 있었으며, 증류공정의 총괄 탑효율은 약 87 %로 계산되어 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었다.

제 5 절 핵연료주기 환경친화성 평가연구

1. 핵연료주기 환경친화성 평가방법론 개발

가. 평가대상 시나리오 선정

(1) 시나리오 선정시 고려사항

최적의 핵연료주기 정책이 결정되기까지는 국내 실정에 맞는 여러 가지 시나리오들을 선택하여 다양한 관점에서 이들을 분석한 후 최적의 대안을 선택하는 것이 중요하다.[3.5.1] 따라서 본 연구에서도 핵연료주기의 환경친화성 평가를 위해서 몇 가지 평가 대상 시나리오를 선정하는 것이 필요하다. 이들 평가 대상 시나리오 선택시 고려되어야 할 사항으로는 다음과 같은 것들이 있다.

- 국제 원자력 동향
- 국내 원자력 발전전망
- 원자력 발전소 건설계획과 노형전략
- 사용후 핵연료 재활용 시기 및 규모
- 사회·정치적 수용성
- 기술·경제성

위에서 열거한 것들 이외에 다른 여러 가지 고려사항들이 있을 수 있으나 본 연구에서는 이들을 중점적으로 고려하여 평가 대상 시나리오를 선정하였다.

(2) 평가 대상 시나리오

지금까지 국내에서 후행핵연료주기 정책 결정을 위한 수 차례의 연구 결과[3.5.1~4]를 위에서 열거한 사항들을 고려하여 종합해 보면 국내에서 가능한 평가대상 시나리오로는 직접처분연료주기, 재활용연료주기, 경·중수로연계연료주기 등 3가지로 요약될 수 있다.

본 연구에서는 이 세 가지 시나리오를 중점으로 분석이 수행될 것이며 선행핵연료주기의 경우 각 시나리오별로 차이가 거의 없으며, 대부분의 공정이 외국에서 이루어진다는 점을 고려하여 사용후 핵연료가 원자로에서 인출된 후부터인 후행핵연료주기에 대한 분석이 이루어 질 것이다. 각 시나리오의 특징이 Fig. 3.5.1에 나타나 있다.

(가) 직접처분연료주기 시나리오

이 시나리오는 사용후 핵연료를 원자로에서 인출한 후 소의 저장시설에서 일정 기간 저장한 후 고준위 폐기물과 중·저준위 폐기물로 구분하여 처분하는 시나리오이다.

(나) 재활용연료주기 시나리오

사용후 핵연료를 MOX 연료로 재처리하는 연료주기로 사용후 핵연료를 PUREX 공정을 통하여 재처리 한 후 MOX 연료로 가공하여 경수로에 재순환시키고 PUREX 공정과 MOX 가공 공정에서 나오는 폐기물은 직접 처분과 마찬가지로 2가지로 구분하여 처분하는 시나리오이다.

(다) 경·중수로연계연료주기 시나리오

마지막으로 경·중수로연계연료주기는 재순환연료주기의 PUREX와 MOX 가공 공정에 해당하는 DUPIC 공정이 있으며 그 이후의 공정은 앞서 서술한 내용과 동일하다. 그리고 PUREX와 MOX 가공공정에서는 공정 폐기물이 발생하게 되는데 각각 고체, 액체, 기체 폐기물로 구분하였으며

DUPIC 공정에는 액체 폐기물은 발생하지 않는다고 가정하였다.

(3) 선택된 시나리오에 대한 타당성

(가) 직접처분연료주기 시나리오

원자력에 대한 국민 수용성 문제가 과거에 비해 상당 부분 개선된 것은 사실이나 아직까지도 원자력 사업 추진시 부정적 요소로 작용하고 있으므로 재순환연료주기 정책이 결정될 경우 추가되는 원자력 시설에 대한 국민들의 반대를 예상 할 수 있다. 직접처분연료주기가 타당성을 갖는 다른 이유로 핵 안전성 측면을 들 수 있는데 재처리 과정에서는 핵확산의 위험성이 야기되기 때문이다. 또한 국제관계의 가중치를 높이 할수록 직접 처분연료주기는 타당성을 갖게 될 것이며 현재 우리 나라의 다른 연료주기 세부 공정에 대한 기술성을 고려해 볼 때에도 직접처분연료주기의 선호도는 증가 할 것으로 예상된다.

(나) 재활용연료주기 시나리오

우리 나라의 사용후 핵연료 발생량과 현재 발전소별 저장 용량을 비교하면 후행핵연료주기 정책이 더 이상 "Wait and See" 로 일관 될 수 없음을 알게 된다. 따라서 해외 위탁 재처리 또는 국내 재처리가 이루어져야 하는데, 해외 위탁 재처리의 경우는 국외에서 모든 작업이 수행되므로 본 연구에서는 의미가 없다. 결국 재활용연료주기의 타당성은 연료 소요량 및 연료 공급의 신뢰도 등을 포함하는 에너지 안보 측면에서 의미를 찾을 수 있다.

재활용연료주기는 우라늄과 플루토늄의 재순환 방법에 따라 다양하게 분류될 수 있는데 그 중 한 방법은 경수로에서 발생하는 사용후 핵연료를 재처리 하여, 회수된 플루토늄을 MOX 연료로서 경수로에 재순환 시키고

회수된 우라늄도 재농축하여 경수로에 재순환 시키는 방법이다. 또 다른 재처리 방법은 사용후 핵연료를 재처리하여 플루토늄은 MOX 연료로 가공하여 경수로에 재순환시키고 우라늄은 재농축 하지 않고 직접 중수로의 연료로 성형 가공하여 사용하는 경우이다. 이 방법은 우리 나라가 경수로와 중수로를 모두 보유하고 있으므로 가능 한 대안이기는 하나 고연소도로 경수로를 운전한 경우에는 회수되는 우라늄의 품위가 천연 우라늄보다 낮아지게 되어 중수로 연료로는 부적합하게 되고, 또한 재처리 회수 우라늄 가운데 U-235의 농도가 달라지게 되면 중수로 연료의 농축도를 일정하게 유지하기가 어렵게 된다. 따라서 이러한 문제점을 고려해 볼 때, 본 연구에서는 재처리연료주기 시나리오로서 회수 우라늄과 플루토늄 모두 경수로에 재순환하는 방법에 대해 분석하기로 하였다.

(다) 경·중수로연계연료주기 시나리오

경수로에서 연소된 사용후 핵연료에는 중수로의 연료로 활용하기에 충분한 양의 핵분열성 물질이 함유되어 있다. 그러나 기존의 재처리 공정에 의해 재활용되는 것은 핵확산금지조약(NPT) 및 정부의 한반도핵확산선언 등 국제적으로 핵비확산 정신에 따른 민감성 때문에 새로운 핵연료주기 기술개발이 필요시 되고 있다. 이에 따라 1991년부터 1993년까지 경수로 사용후 핵연료를 기계적, 열적 처리만을 거쳐 중수로에 재사용하는 DUPIC 주기 기술에 대한 타당성 연구가 추진된 바 있으며, DUPIC 핵연료 주기가 기술적으로 어느 정도 그 타당성을 국·내외적으로 인정받고 있다.

DUPIC 핵연료 주기는 실제적으로 행해진 바가 없어, 핵연료의 제조가격, 사용후 DUPIC 핵연료의 처분 등에 많은 불확실성이 내포되어 있다. 그러나 원자력 연구소에서 이미 수행된 연구결과에 따르면 경제적, 환경적으로 국내 상황에 유리한 핵연료주기로 평가되었다. 따라서 본 연구에서는 원자력 연구소에서 수행된 여러 가지 DUPIC 관련 연구를 바탕으로 시나

리오를 설정해 평가에 반영하게 된다.

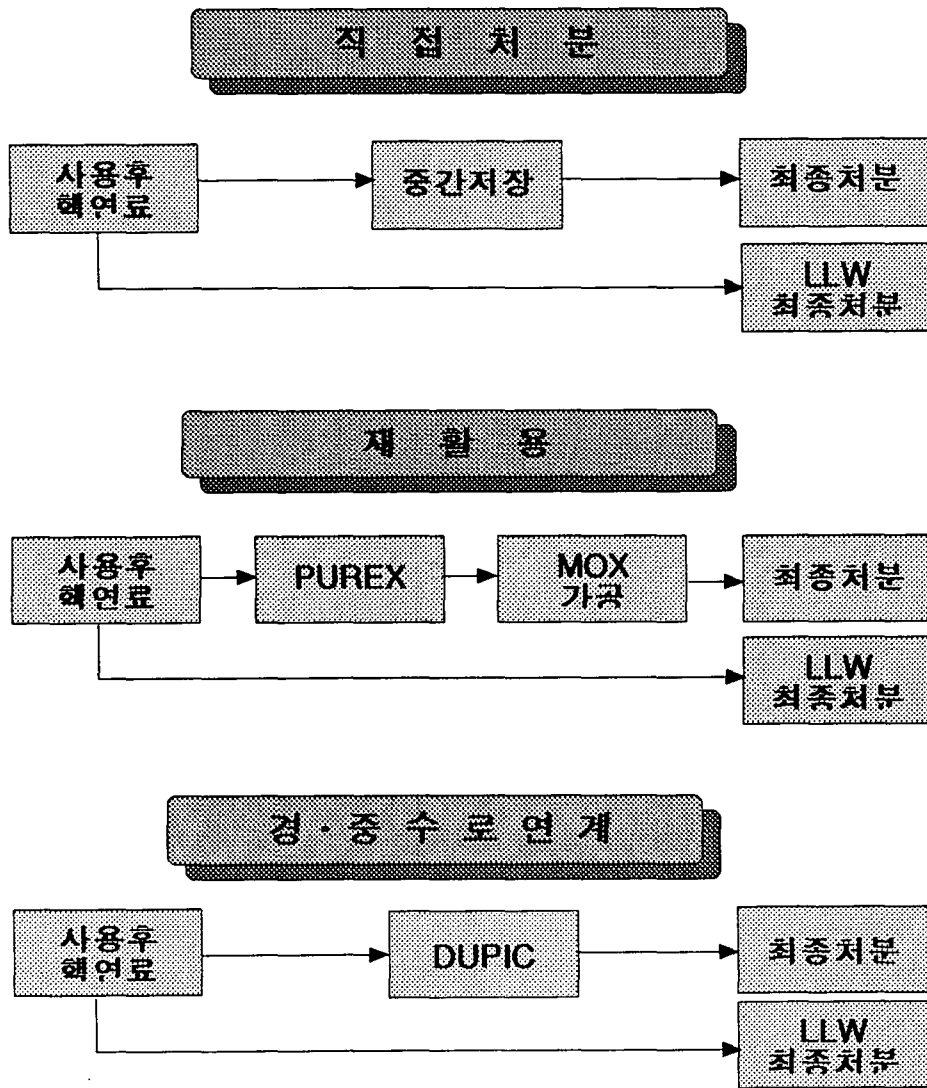


Fig. 3.5.1.1. Process for each scenario

나. 환경친화성 평가인자 선정

(1) 평가인자 선정시 고려사항

핵연료주기의 환경친화성을 평가하기 위해서는 평가의 기준이 되는 평가인자들을 선정하여야 한다. 평가인자들은 환경친화성에 영향을 미치는 인자들 가운데 그 영향력이 상당하고 객관적으로 타당한 것들로 선정되어야 한다. 이러한 평가인자들을 선정하기 위해 본 연구에서 고려된 사항들은 다음과 같다.

- 핵연료주기 세부공정별 특성
- 보편 타당성
- 환경영향의 정도
- 사회적 영향

환경친화성 평가인자로는 여러 가지 변수들을 고려 할 수 있겠으나 본 연구에서는 위의 사항들을 고려하여 환경영향 측면의 평가인자들과 정치 사회적 측면의 평가인자들을 선정하였다.

(2) 환경영향 측면의 평가인자

우선 첫 번째로 후행핵연료주기 각 공정을 수행하는 동안 예상되는 환경영향을 크게 세 가지로 분류하였다.

- 부지사용
- 방사능적 영향
- 비방사능적 영향

여기서 “부지사용”은 후행핵연료주기 시설이 임의의 부지내에 들어서

게 될 때 사용되는 토지의 면적을 나타낸 것이다. 여기에서 생물학적 측면에서의 고려가 필요하다는 지적도 있으나 과거 유사 연구들로부터 그 영향이 미약하다는 결론이 있었으므로 본 연구에서는 생략하였다.[3.5.5] “방사능적 영향”은 후행핵연료주기 각 단위 공정 폐기물의 처리 및 수송 단계에서 발생하는 방사성 핵종 누출량과 일반인의 방사선 피폭선량, 이로 인해 예상되는 암발생과 유전적 장애 정도를 보여주며 마지막으로 “비방사능적 영향”은 방사선 피폭과는 무관하게 발생하는 사망이나 재해를 보여준다.

두 번째로 위에서 언급한 세 가지 환경영향 인자를 다음과 같은 세부인자 측면에서 분석이 이루어지도록 세분화하였다.

- 건설
- 운영
- 사고

세부인자는 세 가지 환경영향 인자에 대해서 각각 반복적으로 수행되는 것을 기본으로 하였으나 “부지사용” 측면에서는 세 가지 세부인자별 분석이 무의미하므로 생략하고 단지 원전 시설의 사용 면적으로만 나타낼 것이다. 또한 “방사능적 영향” 측면에서 ‘건설’시에는 어떠한 방사선적 영향도 발생하지 않을 것이므로 ‘운영’과 ‘사고’ 경우만 분석하게 될 것이다. 그러나 “비방사능적 영향” 분석에는 ‘건설’, ‘운영’, ‘사고’의 모든 경우에 대한 분석이 필요하다. 지금까지 환경영향적 측면에서 분석될 평가인자를 종합하여 나타내면 Fig. 3.5.1.2와 같다.

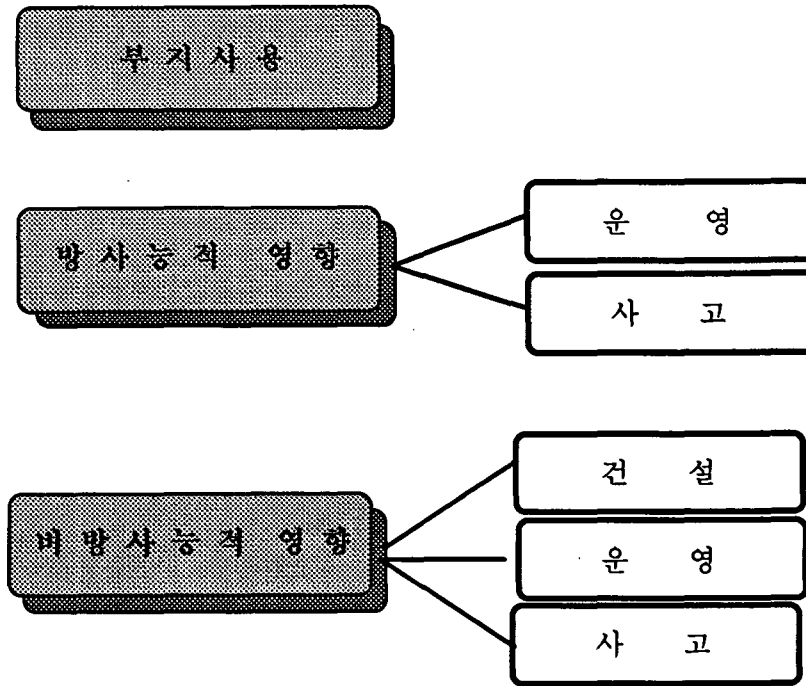


Fig. 3.5.1.2 Evaluation factors on environmental affect

이와는 별도로 후행핵연료주기의 환경 영향을 측정하는 중요한 변수로 사용후 핵연료의 발생량 및 폐기물 발생량을 들 수 있다. 특히 경수로 사용후 핵연료에는 플루토늄과 우라늄이 존재하기 때문에 이들을 회수하여 사용 할 수 있는 물량을 추정하는 것이 중요하다. 따라서 각 시나리오에 대해 경수로 사용후 핵연료 1톤이 처리 되었을 때 발생하는 중·저준위 및 고준위 폐기물의 양을 나타내게 된다. 또한 시나리오 별로 각 공정별 처리 물량이 다르기 때문에 단순히 폐기물의 총량만을 비교 한다는 것은 의미가 없다. 따라서 단위전력을 생산하기 위한 물량을 기준으로 환원하는 것이 필요하다.

(3) 정치사회적 측면의 평가인자

(가) 국민 수용성

① 국민 수용성의 정의

국민의 원자력에 대한 일반적인 선호도, 즉 원자력시설의 필요성, 원자력시설입지에 대한 입장 등을 넓은 의미의 국민 수용성이라 하고 이를 향상시키는데 필요한 비용을 국민수용성 비용이라 정의하면, 이를 금전화(혹은 정량화)하는 것은 현실적으로 매우 어려운 문제가 된다.

즉, 선호도를 향상시킬 수 있는 다양한 방법들이 존재하며 이러한 방법들의 실행이 과연 선호도를 얼마나 향상시켰는가에 대한 인과관계를 설정하기란 매우 어려운 문제이다. 이는 방법에 따라서는 선호도의 향상이 오랜 시간이 지난 후 나타나는 것도 있고 어떤 방법은 역효과를 가져올 가능성도 있기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 국민 다수가 원자력시설이 자신의 이웃에 위치하는 것을 거부한다고 가정하고 이러한 반대성향을 바꾸는 데 필요한 비용을 국민수용성 비용(좁은 의미의)이라 정의한다. 이 경우 국민수용성 비용을 원자력시설의 도입에 따른 환경변화(잠재적인 방사선 피폭의 증가, 불안심리 등 사회적, 물리적 환경변화)에 대한 보상비용으로 치환하여 고려할 수 있다.

이와 같이 협의의 국민수용성을 고려하는 경우, 국민수용성 비용의 측정은 환경재(가령 중저준위 방사성폐기물 처분장 부지)의 경제적 가치를 측정하는 문제로 생각할 수 있다.

② 국민수용성의 중요성

에너지문제는 정치, 경제, 기술 등 여러 분야의 전문성이 혼재되어 있

는 다기준의사결정(Multi-criteria Decision Making)의 문제이기에 이의 해결에는 여러 전문가의 의견이 반영되어 올바른 정책대안이 도출되어야 최적의 해결을 기대할 수 있다. 그러나 근래에 들어서 이보다 더 중요해진 것은 여기에서 설정된 에너지정책이 국민들에게 승인을 받아야 한다는 것이다. 원자력은 지구온난화 문제를 해결할 수 있는 대규모 에너지원으로 특히 부존자원이 없는 우리 나라의 경우 이의 적극적인 추진을 계획하고 있다. 하지만 국민들이 원자력발전소의 건설과 이에 필요한 방사성폐기물 처분장의 건설을 반대한다면 아무리 잘 설정된 국가정책이라도 계획대로 시행될 수 없음을 국내외의 여러 사례에서 알 수 있다.

(나) 핵비확산성

① 핵비확산성의 개념

핵비확산이란 원자력이 가지는 대량 살상무기로의 전환 가능성때문에 원자력의 이용이 군사적 목적으로 전용되지 못하도록 방지하는 개념이다. 이는 핵무기가 그 대상이 되며 핵무기의 확산은 크게 수평적 확산과 수직적 확산으로 구분된다. 수평적 확산이란 핵무기를 보유하지 않은 국가가 핵무기를 개발하여 보유하는 경우를 말하며 수직적 확산이란 핵무기 보유국이 핵무기의 성능을 향상시킨다든지 양을 증가시키는 것을 말한다.

핵무기를 개발하기 위해서는 핵분열 에너지의 원천이 되는 핵물질, 기폭장치, 운반체제가 갖추어져야 완전한 핵무기의 개발이 가능하다. 하지만 핵무기로의 근본적인 차단은 핵물질의 전용에서 시작된다. 핵무기에서 사용될 수 있는 고농축우라늄 또는 플루토늄은 구입 또는 절도의 경우를 제외하면 다음 Fig. 3.5.1.3에 보이는 5가지 경로에 의해 가능하다[3.5.6].

핵비확산성 평가는 어떤 국가가 핵무기 개발의도를 가지고 있을 때 그 나라의 원자력 수준을 고려하여 그 의도의 달성가능 정도를 정량화하는

것으로 정의할 수 있다. 그러나 개발의도를 가진 국가는 이러한 시도를 외부에 알리면서 행하지는 않으므로 그 국가의 원자력 수준 즉, 알려지지 않은 시설이 있는지, 기술수준은 어떤지를 알아내는 것은 불가능한 일이다. 하지만 원자력의 평화적 이용개발 계획을 천명한 나라에 대해서 그 나라의 평화적 이용의 의지를 원자력 산업구조가 얼마나 잘 지지해 주고 있는지를 알아보는 것은 의미있는 일일 것이다.

② 핵비확산성의 중요성

국제사회는 핵확산을 방지할 수 있는 여러 가지 제도 및 정책을 개발해 왔으며, 이 핵비확산을 위한 제도는 한 국가의 핵연료주기를 포함한 기타 다른 가능한 모든 핵무기 개발 경로를 파악하고 평가함으로써 핵확산을 방지하는 것을 목표로 한다. 이 핵무기 개발 경로 중 핵연료주기에 의한 핵확산 가능성이 다른 경로에 비해 적다고 할지라도 그 핵확산 가능성이 무시할 만큼 작지는 않다는게 국제사회의 시각이다. 핵물질을 습득하는 경로의 하나로 상업용 핵연료주기가 이용될 수 있다. 핵연료주기 중에서 비순환연료주기는 핵확산에 쉽게 이용되지는 않지만, 핵무기를 개발하는데 필요한 물질, 시설, 전문지식을 제공할 수 있다고 평가되고 있다. 더욱이 핵연료주기가 개량됨에 따라 핵확산 잠재력이 높아져서 핵개발 경로의 하나로 선택될 가능성은 점점 높아지기 때문에 이에 대한 핵확산성 평가가 필요하며, 이 핵확산성을 나타낼 수 있는 지수가 필요하다.

현재까지의 많은 핵연료주기 관련 핵확산성 평가는 상이한 핵연료주기 간의 핵확산성 서열매김 등의 정성적인 분석을 통하여 수행되어 왔다. 그러나 특정 국가에 고유한 핵연료주기의 핵확산성을 국제적으로 인정된 기준값에 대해 상대적으로 평가하는 것이 가능하리라 예측된다.

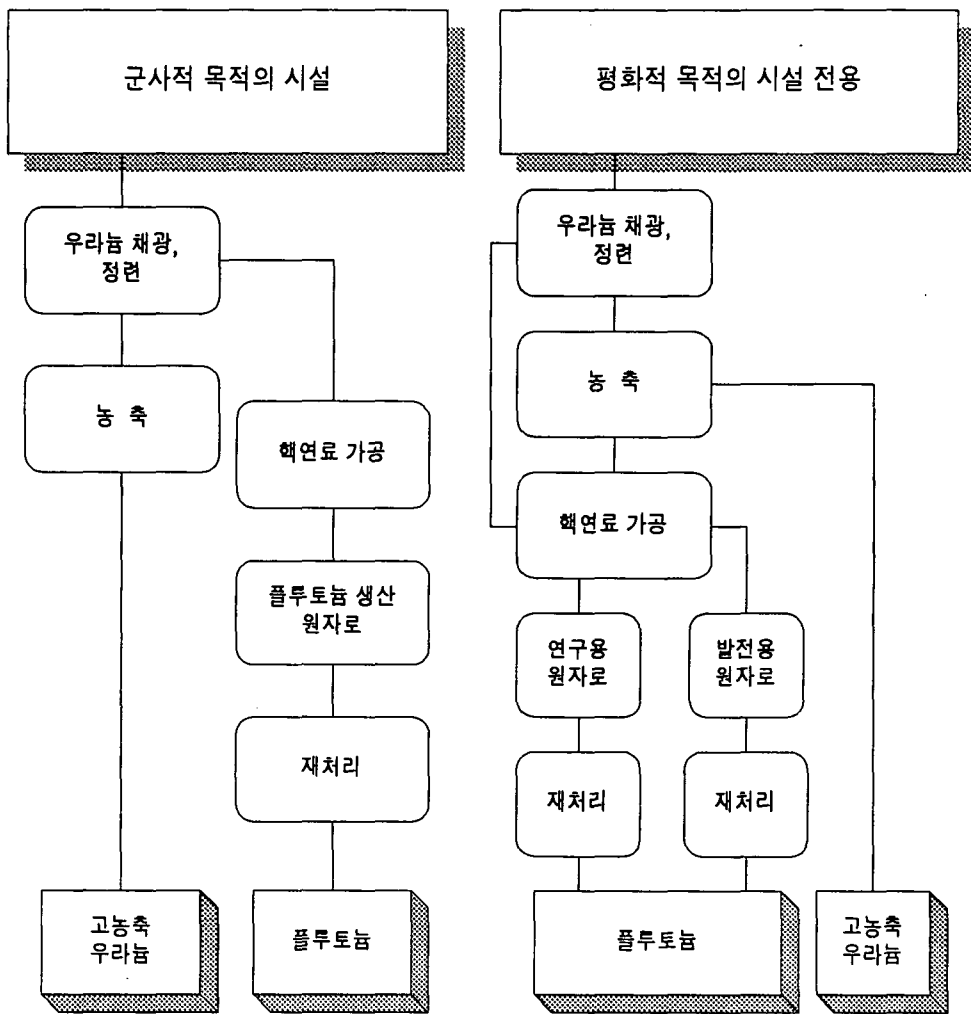


Fig. 3.5.1.3 Possible paths to obtain nuclear material

다. 환경친화성 평가방법론 개발

(1) 환경영향 측면 평가인자들의 정량화 방법론

(가) 시나리오별 정량적 분석 과정

앞에서 언급하였듯이 우리 나라에서 후행핵연료주기의 환경친화성 평가를 위해 분석 가능한 시나리오는 직접처분연료주기, 재활용연료주기, 경·중수로연계주기로 분류하고 각각에 대해서 몇 가지 세부공정으로 나눌 수 있다. 또한 각각의 시나리오에 대해서 환경영향을 분석 할 수 있는 평가 인자에 대해서도 알아보았다. 따라서 이 번 절에서는 평가 대상 시나리오별로 평가인자를 정량적으로 분석하는 방법에 대해 알아보기로 하겠다.

우선 첫 번째로 분석에 필요한 각 핵연료주기 시나리오별로 기준시설(Reference Facility)을 선정해야 한다. 우리 나라의 경우는 후행핵연료주기 시설을 갖고 있지 않으므로 외국의 참고자료를 통해서 국내 적용 가능성을 검토 한 후 필요한 자료를 인용해야 할 것이다.

다음으로 각 시나리오의 세부공정별 접근을 하게 된다. 우선 각 시나리오마다 한 세부공정에서 다음 세부공정으로 가기 위한 수송 단계를 갖게 되는데, 수송 과정에서는 사고로 인한 방사선적 혹은 비방사선적 영향을 예상할 수 있다. 최종 처분 단계에서는 처분장 시설이 들어서게 되면서 점유하는 토지 면적을 계산하고 처분장 건설시에 발생하는 Dust 등과 같은 비방사선적 영향을 일으키는 인자들에 대해서 분석한다. 또한 정상운전 시나 사고시 모두에 대해 방사선적 영향과 비방사선적 영향을 분석한다. 중·저준위 방사성폐기물 처분 단계는 고준위 폐기물 처분과 분석 방법이 매우 유사하나 사고시에 대한 분석은 수행하지 않는다. 직접처분연료주기에서 사용후 핵연료 저장과 재활용연료주기 시나리오에서 PUREX와

MOX 가공, DUPIC 단계에서도 역시 시설 건설에 따른 부지사용, 사고시와 정상운전시의 방사선적 영향, 건설과 정상운전과 사고시의 비방사선적 영향에 대해서 분석을 수행한다. 그리고 PUREX와 MOX 가공, DUPIC 단계에서는 폐기물의 특성별로 고체/기체/액체 폐기물로 구분하여 분석하게 된다.

이러한 분석을 수행하기 위해서는 우선 각 세부 공정별로 우리나라에서 가능한 방법을 선택하는 것이 필요하다. 그러나 우리나라의 경우는 후행핵연료주기 기술에 대한 국내 경험도 없고 세부 추진전략이 수립되어 있지 않은 상태이므로 본 연구를 진행하면서 사용후 핵연료의 저장 방식과 처분 방식 등에 대한 세부 방법을 가정해 나가도록 하겠다.

(나) 정량적 통합단위 선정

본 연구의 최종 목표는 후행 원전 연료주기를 환경영향 및 정치·사회적 측면에서 정량적으로 비교하는 것이므로 서로 다른 단위를 갖는 평가인자들을 상호비교 가능한 통합단위로 나타내는 작업이 필요하다. 각 인자들마다 그들 고유의 단위를 갖고 있고 환경영향적인 측면뿐만 아니라 정치·사회적 측면의 인자들과도 비교가 가능해야 하므로 통합단위는 금전가의 단위로 나타내는 것이 가장 적절하다. 그러나 이 단계에서는 원전 시설의 건설, 운전 등에 소요되는 비용이나 우라늄 소요량 등에 따른 물류 비용 등은 포함 시키지 않고 단지 환경 영향 측면에서 비교 가능한 비용만을 산정하도록 한다.

우선 부지사용은 면적의 단위를 가지므로 사용 토지에 대해서 단위면적당 기준 싯가를 곱함으로써 화폐 단위로 전환이 가능하다. 방사선적 영향의 경우는 방사선 피폭으로 인한 건강손해 효과를 금전적으로 정량화한다. 우선 각 단계에서의 선원량을 정의하고 이들로 인해 예상되는 피폭선량을 정상운전시와 사고시에 대해 계산하는데 사고의 경우는 예상되는

사고의 종류와 발생확률을 고려한다. 그 후 피폭선량을 ICRP 권고 60의 방사선 위험도와 국민 일인당 GNP등의 경제자료와 함께 고려함으로써 방사선 피폭의 금전가치를 표현하게 된다. 비방사선적 영향의 경우는 건설, 정상운전, 사고시에 산업재해나 교통사고 등으로 인한 건강상 손실과 작업 손실에 대해서 보험 회사 지불 평균금액을 사용하게 된다.[2.4.1]

(다) 방사선적 영향의 비용 평가

① 피폭유형

방사선의 영향을 평가하기 위해서는 고려대상 핵종을 방사선원항별, 피폭유형별로 세분하여야 하며 여기에 반감기를 고려하기 위한 시간변수, 영향범위를 고려하기 위한 공간변수까지 포함해야 한다. 피폭유형을 고려하기 위해서는 방사선이 어떤 경로를 거쳐 인체에 영향을 주는지를 파악하기 위한 피폭경로(pathway)를 살펴보아야 한다. 핵연료주기의 각 시설에 대해서 단계적인 경로 분석을 통해 구체적인 시설에 대한 피폭을 정량화하게 된다. 이러한 평가방법은 일반인 피폭에 대한 것이며 작업자 피폭은 보통 측정된 피폭치를 구할 수 있으므로 이를 사용하게 된다.

② 보건영향

시설 주변의 주민들이 받는 방사선 피폭량이 계산되면 이 피폭량이 얼마만큼의 보건적 위해를 가질 것인지 계산하여야 한다. 히로시마와 나카사키의 원폭 피해자에 대한 피폭방사선량 재평가 작업에 의해 방사선의 발암 위험도가 종래의 추정치보다도 증가된 것이 판명되어 1990년 ICRP는 신권고인 ICRP Publication 60을 발간하였다. 여기에는 방사선 피폭에 의한 치명적 암과 심각한 유전적 영향이 발생할 확률이 제시되어 있다. 비치

명적 암의 발생은 장기의 치사율을 감안하여 CEPN 보고서에서는 0.12/man.Sv로 제시하였다.

또한 방사선의 결정론적 영향은 약 1Sv이상의 피폭에서 나타나는데 이는 사고시 피폭될 수 있는 양이므로 정상운전 상태에서는 고려하지 않아도 된다.

③ 피폭량에 따른 금전환산의 접근법

방사선 피폭의 영향은 보건영향일 수도 있고 심리적 영향이나 기타의 영향일 수도 있다. 여기서는 심리적 영향이나 기타의 영향을 배제하고 보건상의 영향에 따른 경제적 손실을 따져 보기로 한다.

단위방사선 피폭에 대한 금전가는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\text{금전가} = \sum_i (\text{단위선량당 영향 } i \text{ 가 나타날 확률}) \times (\text{영향 } i \text{ 로 인한 비용})$$

(2) 정치사회적 측면 평가인자들의 정량화 방법론

(가) 국민수용성 비용 평가 방법

① 경제학적인 평가 방법론의 고찰

환경재를 구성하는 경제적 가치는 통상의 시장재와는 다른 형태를 가지고 있다. 이러한 가치는 사람들이 쉽게 인지하지 못하고 있으며, 정상적인 시장기구를 통해 거래되지도 않고 있기 때문에 분석의 대상이 되는 환경재에 대해서 적용할 가격을 선정하는 것이 매우 어렵다.[3.5.7]

또한 환경재의 가치중 큰 비중을 차지하는 비사용가치는 사람들이 쉽게 인지하지 못하기 때문에 간과되거나 과소평가 되기 쉽다. 이러한 점을 보완하기 위해 인간 행위의 원인과 환경재를 평가하는 시장에 따라 환경재의 가치를 측정하는 여러 방법들이 고안되었다.

환경재의 가치측정법은 크게 간접적인 방법과 직접적인 방법으로 나눌 수 있다. 간접적인 방법은 우선 사유재가 환경재와 상호보완적인 관계에 있으며 환경재의 질은 사유재에 합병되어 있다는 가정을 하며, 따라서 환경재의 가치는 사유재의 수요에 의해 계산된다는 것이다. 이 경우에는 환경질의 변화로 야기되는 시장재화의 가격이나 수량의 변동을 관찰하는 우회적인 방법을 사용한다. 환경질이 개선되면 이와 대체 혹은 보완관계에 있는 시장재화에 영향을 미치게 되며 이러한 재화의 수급변화를 관찰함으로써 간접적으로나마 환경질에 대한 화폐적 가치를 측정할 수 있다는 것이다. 여행비용접근법이나 만족가격접근법(Hedonic Price Approach)등이 여기에 해당된다.

직접적인 방법은 가상적으로 만들어진 시장을 통하여 개인이 환경재에 대해 가지고 있는 주관적인 평가액을 나타내게끔 하는 방법(설문을 통해)인데 가상가치접근법이 이에 속한다.

본 연구에서는 직접적인 방법중의 하나인 가상가치접근법을 사용하였다.

② 가상가치접근법

㉠ 이론적 배경 및 개념

가상가치접근법에 의한 가치측정의 이론적 배경은, Hicks의 후생개념이 직접 응답자의 지불의사(Willingness-To-Pay, WTP)나 보상의사(Willingness-To-Accept, WTA)를 통해 표현된다는 것이다. 간접적인 가치측정법이 일반적으로 마샬의 소비자잉여에 이론적 배경을 두는 것에 반

해 가상가치접근법은 직접적으로 환경재 개선에 대한 가치, 즉 지불의사나 보상의사를 얻을 수 있기 때문에 효용함수에 대한 가정이나 수요함수의 도출 등의 복잡한 중간과정을 거치지 않고 지출함수에서 동등잉여(equivalent surplus)나 보상잉여(compensating surplus) 등의 Hicks의 후생 개념을 이끌어 낼 수 있다.[2.4.9]

사회내의 총체적인 가치측정의 척도가 없는 상태에서 무형의 공공재에 대한 가치를 측정하는 유일한 방법은 그 가치에 대한 개개인의 인식수준을 측정하는 것이다. 소비자는 그들에게 무엇이 가치 있는가에 대한 최선의 합리적인 판단을 하며, 이러한 가치는 그들이 해당 재화에 기꺼이 지불하고자 하는 의사(WTP)를 통해 재화의 가격에 반영된다. 이러한 지불의사를 통해 주어진 양의 재화나 서비스에 대한 개개인의 가치체계를 계량적으로 측정할 수 있다. 개인의 지불의사는 전체적으로 집계되어 사회 전체의 지불의사를 계산하게 된다는 개념으로 발전되며, 소비자 한 개인의 총지불 의사는 제품의 가격과 소비량의 관계에 의해 수요곡선으로 표현될 수 있다.

시장이 존재하는 시장재의 경우 소비자는 특정량의 재화를 고정된 가격하에 소비함으로써 그들의 기호를 표현한다. 시장재와 달리 공공재는 고정된 양이 공급되며 소비자들은 특정량에 대해 각기 다른 가치(WTP)를 부여함으로써 그들의 기호를 반영하게 된다. 가상가치접근법은 환경질에 대한 시장이 현실적으로 존재하고 있지 않지만 존재하는 것인 양 마음속으로 가상하면서 행해지는 방법으로, 환경질과 같은 상품이나 오염과 같은 혐오재를 거래하는 시장이 존재한다면 소비자가 환경질을 구입하기 위해 지불하고자 하는 가격(WTP)이나 혐오재를 떠맡으면서 보상받으려는 대가(WTA)를 질문을 통해 알아내고자 하는 것이다.

가상가치접근법은 설문조사를 통해 개인의 지불의사나 보상의사를 금전적인 양으로 이끌어내는 것이 목적이라 할 수 있다.

㉞ 가상가치접근법의 장점과 단점

- 장점

- 가상적 시장을 신중하게 설계하면 개념적 모델을 이용하는 분석에 직접 이용할 수 있는 형태로 자료를 수집할 수 있다.
- 매우 다양한 평가문제에 이용되도록 설계될 수 있으며 현재 이용 가능하지 않은 대안의 평가와 선택가치, 존재가치의 추정을 가능하게 하는 융통성을 지닌다.
- 간접적 방법을 적용할 수 있는 대상은 물론이고 간접적 방법을 사용할 수 없는 대상에도 다양하게 이용할 수 있다.

- 단점

- 주체집단이 이해할 수 있고 신뢰할 수 있는 가상적인 시장을 설정해야 하는 제약이 따른다. 응답자가 거의 경험하지 못한 대안을 평가하는데 이용될 때는 신뢰성이 줄어들게 된다.
- 생성된 자료가 가상적인 시장에서 생성되는 경우 자료의 타당성을 입증하기 어렵다.
- 응답자가 전략적으로 행동할 기회와 유인을 제공한다(전략 편倚)
- 설문의 설계가 잘못된 경우 각종 편倚(bias)가 발생할 소지가 있다.

㉟ 가상가치접근법의 적용 단계

우선 응답자에게 모의 및 가상의 시장에 대해 설명한다. 즉, 응답자에게 이용 가능하도록 만들어지며 평가되어지는 재화와 가상적 상황에 대해 세부적인 묘사를 한다. 질문에 사용되는 용어들은 질문이 가능한 한 믿을 수 있는 것이 되게끔 미리 검증되어야 하며 응답자의 입찰액이 진실된 가치를 반영하는지 혹은 단순한 가상적인 시장에 대한 반작용인지 알아보기 위해 질문서 내에서의 내부적인 사전점검이 이루어져야 한다.

두 번째, 평가되는 재화에 대한 최대 WTP와 응답자의 선호를 이끌어내는 질문을 반복적으로 실시한다.

세 번째, 응답자 개개인의 특성들에 대한 질문으로써 소득, 연령, 학력 등의 사회, 경제적인 질문을 포함시켜 설문분석의 부수적인 자료로 활용한다.

㉔ 설문 방법의 결정

환경질의 가치를 정확히 측정하기 위해서는 응답자의 지불의사를 보다 정확하게 유도해내는 것이 중요하다. 따라서 지불의사를 질문하는 설문부분을 어떤 방식으로 선택하느냐는 매우 중요한 부분이 된다.[3.5.8~9]

1) 입찰게임(bidding game)

입찰게임은 가계를 대상으로 환경 개선의 편익에 대하여 기꺼이 지불할 수 있는 금액이나 환경악화에 대하여 보상받으려는 금액을 문의하는 방법이다. 문의방법에는 설문조사를 하거나 여러 가지 상황을 만든 실험기법들이 있다.

2) 직접 질문기법

직접 질문기법은 출발점 편의를 없애고자 단지 가치평가의 대상물과 지불수단만을 제시하고 추가적인 관련 정보를 일체 제공하지 않는 설문방법이다. 이는 비록 단순하고 출발점 편의를 없애주는 하지만 응답자가 관련정보 없이 가상가치를 정확하게 밝힐 가능성이 낮아지며, 응답자가 과도한 부담을 안게 되어 비협조적이 될 수도 있다. 가치를 매길 대상에 대해 한번도 생각해 보지 않은 사람들로 부터 이러한 기법을 사용할 수는 없다.

3) 양분선택형 질문 (dichotomous choice questions)

양분선택형 질문은 사전에 무작위로 명시된 금액을 지불할 수 있겠느냐 없겠느냐를 질문하여 그 가부를 묻는다. 이렇게 함으로써 응답자는 정확한 지불금액을 제시할 필요없이 그 금액에 대해 수용여부만을 답하면 되므로 응답이 수월해진다. 여기서 구한 자료의 분석은 로짓(Logit)모형과 같은 통계분석 절차를 통해 정량적 결과가 도출된다.

4) 지불카드방식

이 질문방식도 입찰게임에서 발생하는 출발점 편의를 없애기 위해 고안된 방법이다. 조사요원이 일련의 숫자가 적혀있는 카드를 보조자료로 응답자에게 제시하고 응답자는 이들 카드의 도움을 받아 자신의 지불의사금액을 밝히게 하는 것이다. 예를 들면 지불카드에 공공재 공급에 대한 대가로서 세금을 통해 지불하고 있는 금액의 수준을 명시함으로써 응답자에게 타 공공재의 가치에 대한 정보를 제공하는 것이다.

③ 핵연료주기 시설에 대한 적용

㉠ 평가의 대상과 특성

본 과제에서 다루고 있는 핵연료주기 옵션은 직접처분, MOX재활용, DUPIC재활용이다. 각각은 부지의 소요량, 점유기간 및 복원여부, 필요한 핵연료 시설의 정상가동시 방사선적 환경영향, 사고시 영향 그리고 특정 시설의 입지에 따른 지역경제 활성화 및 과학자의 유입에 따른 긍정적 효과 등에서 차이가 난다. 이에 대한 평가결과의 정보를 제공하여 수용의사액을 질문하게 된다. 예를 들어 제공될 정보는 다음과 같다.

각 옵션에서 필요한 시설에 대해 유사한 질문을 시행하여 수용의사액을 알아낸 후 이들을 합하게 되면 각 옵션에 대한 국민수용성을 정할 수 있다.

㉔ 설문지의 예시

1) 표지 및 당부의 말

설문서 첫 표지는 현재 일반 국민들이 원자력관련 시설의 입지에 대해 표출하는 반응과 원자력관련 시설이 필요한 이유들을 예시함으로써 이의 해결을 위한 정책설정의 중요성을 언급하여 설문제 참여하도록 유도하는 역할을 한다. 또한 설문을 통해 얻고자 하는 것이 무엇인지, 조사 실시자가 누구인지, 응답의 통계적 연구의 비사용 확인 등을 언급한다.

2) 수용의사액의 질문

앞에서 본 각각의 핵연료주기 옵션에서 필요한 시설에 대해 그 정보를 제공하면서 “이러한 시설의 입지를 위해 얼마만큼의 보상을 원하는지” 보상액을 묻는 질문을 하게 된다. 응답의 범위와 액수의 크기에 대한 규모비교를 위해 여러 가지 지불카드를 사용하며, 응답한 보상액의 일관성(consistency), 타당성(validity), 신뢰성(reliability)을 측정하기 위한 보조질문들이 병행하게 된다. 이는 모든 시설에 대해 행해진다.

3) 사회경제적 자료

설문 자료의 분석을 위한 배경변수에 관한 질문들로 평균 소득, 교육정도, 나이, 거주지역(도시, 농촌 등), 성별 등을 조사한다.

(나) 핵비확산성 평가 방법

핵무기개발 의도가 있는 국가가 택할 방법은 당연히 비밀 군사시설을 통해서 핵무기급 플루토늄이나 고농축 우라늄을 얻는 것이다. 하지만 여기서는 군사적 목적이 선행되는 것이 아니고 민간 원자력 시설이 우선 존재

하며 핵무기 보유의 유혹이 차후에 생길 때 핵물질을 입수하기 위해 추가로 필요한 시설이 무엇인지 살펴보기로 한다.

- 분리 플루토늄
- 농축시설의 전용
- 비밀 농축시설의 건설
- 비밀 재처리 시설의 건설

핵비확산성 평가는 어떤 국가가 핵무기 개발의도를 가지고 있을 때 그 나라의 원자력 수준을 고려하여 그 의도의 달성가능 정도를 정량화하는 것으로 정의할 수 있다. 그러나 실제 개발의도를 가진 국가는 이러한 시도를 외부에 알리면서 행하지는 않으므로 그 국가의 원자력 수준 즉, 알려지지 않은 시설이 있는지, 핵무기 제조에 필요한 기술수준은 어떤지를 알아내는 것은 불가능한 일이다. 하지만 원자력의 평화적 이용개발 계획을 천명한 나라에 대해서 그 나라의 평화적 이용의 의지를 원자력 산업구조가 얼마나 잘 지지해 주고 있는지를 알아보는 것은 의미있는 일일 것이다.

다음에는 이러한 핵비확산성의 정량화를 어떤 식으로 하였는지 기존의 연구를 살펴보고 본 연구에서 비교대상이 되는 핵연료주기에 대한 핵비확산성 정량화에 대해 논의한다.

① 기존의 연구

기존의 연구들[3.5.10~11]에서 핵비확산성을 정량화하기 위해 선정된 요소들은 다음 Table 3.5.1.1과 같다. 이 중에서 불확실성이 크거나 주관적 판단에 좌우되는 요소는 정량화가 힘들거나 불가능하기 때문에 이를 평가하기 위해 델파이(Delphi)기법이나 AHP(Analytical Hierachic Process)기법 등을 사용하여 전문가 의견을 모으게 된다. 이런 주관적 판단을 정량화

하는 기법을 통해 각 요소가 핵비확산성에 기여하는 수치가 구해지면 이들을 통합하여 전체적인 핵비확산성 정도를 계산하게 된다. 보통은 다요소 효용법(Multi- attribute utility: MAU)을 사용하는데 퍼지적분을 이용하기도 한다.

Table 3.5.1.1 Considered factors to evaluate nuclear non-proliferation

요 소	Selvaduray	Heising	Papazoglu	Silvennoine
	1978	1979	1978	n 1979
	Heuristic	Bayesian Analysis	MAU (Delphi)	MAU (AHP)
기술적 어려움	○	○	○	○
시설의 위치	○			
공정의 방사선량	○		○	
접근 가능한 인원수	○	○	○	
공정단위수	○			
자국의 기술수준		○		
시설 수입 가능성		○		
비용		○	○	○
전용에 걸리는 시간		○	○	○
전용될 물질의 종류		○	○	○

㉞ Delphi-MAU에 의한 정량화

Heising 등에 의해 제안된 원자력시설의 핵확산성 정량화에는 5개의 판단기준 (i) 개발에 걸리는 기간 (X_1 : year) (ii) 전용사실이 노출되었을 때 남은 작업량 (X_2 : %) (iii) 기술의 어려움 - 이는 다시 공정의 방사선세기 (X_{3a} : R/hr at 1m from source), 공정에 대한 과학적 기술적 수준 (X_{3b} : 과학과 기술수준 각각에 대해 known, readily available, unknown),

임계문제의 어려움 (X_3 : High, Medium, Low)으로 세분화됨 (iv) 전용할 물질의 특성 (X_4 : reactor-grade-Pu, weopon-grade-Pu, high-enriched-U233, high-enriched-U235) (v) 개발비용(X_5 : 백만\$) 등이 사용된다[3.5.10]. 이들 요소에 대한 가치함수 $V_i(X_i)$ 는 델파이 기법을 통해 구해지며 특정 전용전략은 이들로부터 구성되는 가법적 가치함수

$$V(x_1, x_2, \dots, x_5) = \sum_{i=1}^5 \lambda_i V_i(x_i) = \sum_{i=1,2,4,5} \lambda_i V_i(x_i) + \sum_{j=a}^c \lambda_{3j} V_{3j}(x_{3j})$$

에 의한 그 전략의 핵비확산성이 계산된다. $V(x_1, x_2, \dots, x_5)$ 는 -1에서 0까지의 값을 가지는 무차원 수로 -1은 핵확산 저항이 가장 크고 0은 가장 작은 값을 나타낸다. 즉 이 값은 특정 핵연료주기 시설을 사용하여 핵무기를 제조하려는 핵무기보유 의도자의 입장에서 느끼는 전용측면에서의 핵연료주기 점수이다. 여기서 주의할 점은 여기서 도출되는 값은 절대적인 의미가 없으며 단지 각각의 전용전략이 어느 정도 핵확산 저항성이 있는지를 서열화하는 상대적인 값이다. 예를 들면 특정시설을 보유하는 국가가 A전략에 의해 핵물질을 전용하려 할 때 겪는 핵확산 저항값이 0.23이고 B전략에 의한 값이 0.36이라면 A전략이 B전략보다 선호된다는 의미 외에 더 이상의 의미는 없다.

Heising 등의 논문에 델파이 기법에 의해 선정된 각각의 가치함수와 가중계수가 나와 있으며 특정시설이 있을 때 생각할 수 있는 전용전략에 대한 핵확산 저항값이 도출되어 있다[3.5.10].

⊕ AHP-MAU에 의한 정량화

Silvennoinen은 i 라는 전용경로에 의해 X_i 만큼의 핵물질을 얻었을 때 핵무기 제조 가능성에 대한 가치를 구하기 위해

(Y_1) 평화적 목적의 핵시설을 개조 또는 활용하여 핵물질을 입수하려

할 때 드는 비용 (Marginal cost)

(Y₂) 전용 가능한 핵물질이 있을 때 이를 핵무기로 제조할 때 드는 비용 (핵연료주기 시설이 없으므로 비밀 시설을 건설, Minimum cost)

(Y₃) 핵무기를 제조하는데 드는 시간

(Y₄) 전용할 핵물질의 특성

(Y₅) 핵무기 제조시설의 감지 가능성

(Y₆) 전용가능성이 있는 핵물질의 사찰 및 계량가능성

등의 판단기준을 정의하였다[3.5.11]. 사용 가능한 핵연료주기 시설이 없을 경우의 판단기준은 (Y₂), (Y₃), (Y₄), (Y₅)이며 상용 핵연료주기 시설이 있을 경우의 판단기준은 (Y₁), (Y₃), (Y₄), (Y₅), (Y₆)이다. 이때 i 라는 전용경로에 의해 X_i 만큼의 핵물질을 얻었을 때 핵무기 제조 가능성에 대한 가치 $U_i(x_i)$ 는

$$\text{가법형 가치 } u_i(x_i) = \sum_j w_j u_j^i(x_i),$$

$$\text{혹은 승법형 가치 } u_i(x_i) = \frac{1}{\lambda} \left[\prod_j (1 + \lambda w_j u_j^i(x_i)) - 1 \right],$$

$$\text{혹은 퍼지적분을 이용한 퍼지가치 } u_F(x_i) = \bigvee_j \{ u_j^i(x_i) \wedge g(F_j) \}$$

을 구하게 된다. 여기서 $u_j^i(x_i)$ 는 Y_j 의 판단기준에서 i 경로 x_i 물질의 가치이며, \bigvee 는 최대연산자, \wedge 는 최소연산자를 나타내며 집합 F_j 는 $\{y_1, \dots, y_j\}$ 이며 g 는 적당한 측도함수이다.

여기서 가중계수 w 와 판단기준 Y_4, Y_5, Y_6 에 대한 가치함수는 전문가

의 의견에 따라 구성되는 주관적 가치인데 이를 좀더 일관적이며 정교한 방법으로 도출하기 위해 Saaty가 개발한, 쌍대비교(Pairwise Comparison)를 반복 적용하는 AHP기법을 사용한다[3.5.12~13].

② 핵비확산 계수의 도입

본 연구에서 다루고 있는 세가지 핵연료주기에 대해서 핵비확산성을 정의한다면 우리는 각각의 주기에 대해 핵확산 가능정도를 설정할 수 있다. 이것을 정량화하였을 경우 이의 negative transform은 핵비확산성 정도를 나타낼 것이다. 앞으로 이를 핵비확산 계수라 부르기로 한다.

본 연구에서 고려하고 있는 주기에 대해 핵물질의 입수가 가능한 경로는 다음 Fig. 3.5.1.4와 같다. 직접처분이 선정되었을 때 이로부터 핵물질을 얻을 수 있는 방법은 경로 1a, 1b, 1c를 통해 사용후핵연료를 입수한 후 비밀 재처리 시설에서 이를 처리하는 방법밖에 없다. MOX재활용이 선정되었을 때는 핵물질을 2a, 2b, 2c를 통해서 직접 확보하여 핵무기 제조 시설로 옮겨 갈 것이다. 물론 사용후핵연료나 MOX연료를 입수 하여 이를 비밀 재처리시설에서 처리하여 핵물질을 확보할 수 있으나 누구도 이 경로를 택하지 않을 것이다. DUPIC재활용이 선정되었을 때는 DUPIC시설에서 제조공정에 있는 사용후핵연료를 입수하여 비밀 재처리시설에 옮겨 핵물질을 확보할 것이다.

이러한 경로에 대해 앞서의 평가방법들을 적용하여 핵비확산 계수를 구하게 된다. 특히 AHP기법을 적용하면 여기서 구한 계수는 등간척도가 되므로 각 핵연료주기의 핵비확산성 비교가 더욱 정교해진다. 또한 앞에서 살펴본 바와 같이 이의 적용에는 판단기준(criteria)의 설정이 중요하므로 실제 적용을 위해서는 이의 설정에서부터 의견의 수렴과정이 필요할 것이다.

③ 핵비확산성과 타 기준과의 Trade-off

핵비확산 계수는 어떠한 절대적인 의미가 없는 무차원 수이다. 이는 단지 고려되고 있는 핵물질 전용 전략에 대한 그 어려움을 서열화하는 상대적인 의미만 가지는 값이다. 이를 타 기준 즉, 환경영향, 국민수용성 등의 요소와 동시에 평가하기 위해서는 이 계수와 타 기준과의 trade-off가 이루어져야 한다. 이를 위해서는 이러한 trade-off가 어떤 식으로 가능한지, 어떤 의미를 가지는지 등의 다른 차원의 연구가 필요할 것이다. 어쩌면 선부른 정량화보다는 정성적인 정보로써 다루어질 때 의사결정과정에서 보다 더 충실히 반영될지도 모른다.

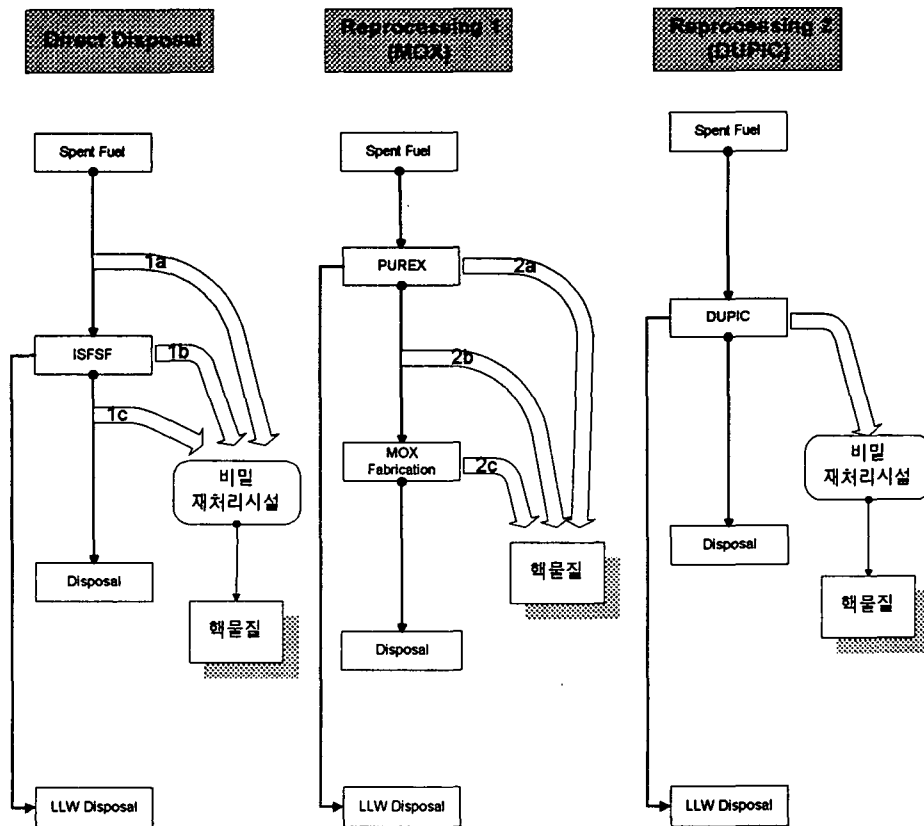


Fig. 3.5.1.4 Nuclear proliferation paths on nuclear fuel cycle

2. 재활용 폐기물의 잔류방사능 평가

잔류방사능 위해도 평가는 핵주기 시설에 따른 다양한 폐기물 발생원으로부터 발생하는 금속류, 콘크리트류, 기기 등의 운영이력에 따른 잔류방사능의 예측평가 과정과 다양한 폐기물의 재활용 방안에 따른 방사선 위해도 평가를 의미한다. 핵주기 시설에서 발생하는 폐기물의 재활용을 위한 잔류방사능 평가는 일반적으로 전유효선량당량기법(total effective dose equivalent method)을 이용하게 된다. 이 기법은 고려하고자 하는 재활용 경로에 대한 모델링을 통해 폐기물의 잔류방사능오염의 단위농도로부터 일반대중에 있는 개개인이 받게 되는 전유효선량당량(TEDE)을 평가함으로써 폐기물의 재활용 여부를 결정하는 수단으로 이용되고 있다. 일반적으로 폐기물의 잔류방사능평가는 핵주기 시설의 건물내부의 오염뿐만이 아니라 주변의 토양오염도 고려하게 되며 핵종, 피폭경로 및 피폭시나리오에 따른 단위농도별 TEDE 인자를 계산한다. 이러한 잔류방사능 평가연구에서는 통상, 핵주기 시설에 관련되는 약 100여종의 핵종과 혼합 핵종(parent-daughter mixture)에 대해 평가하며 피폭시나리오는 IAEA에 권고하고 있는 기준 시나리오가 사용된다. 본 연구의 목적은 국내에서 예상 가능한 핵주기 발생 폐기물의 재활용 및 재사용 시나리오 개발, 이에 따른 핵종별 잔류방사능 위해도 평가 및 data base 구축을 통한 종합적인 재활용 위해도 평가 시스템의 개발에 있다. 이와 같은 본 연구의 목적을 달성하기 위해, 1차 년도에는 핵주기 공정에서 발생하는 방사성 폐기물 중 재활용이 가능할 것으로 예상되는 폐기물에 대한 방사선적 특성을 분석하였으며, 이를 통하여 잔류방사능 위해도 평가에 적용할 평가 대상 기준 핵종을 선정하였다. 또한, 이러한 재활용 예상 폐기물의 재활용 경로를 설정하고 이에 따른 다양한 경로별 피폭 선량 평가 방법론을 도출하였다.

가. 재활용 폐기물의 방사선적 특성

(1) 후행핵연료주기 방사성 폐기물의 특성

(가) 재활용 방사성 폐기물의 정의

자연환경 중에는 미량이지만 방사성물질이 널리 존재하며, 인간생활 중에는 다양한 종류의 환경방사선에 피폭된다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다. 방사성물질이 어떤 농도(자연방사능)이하로 계속하여 체내로 섭취하여도 그것으로 인하여 받는 방사선량은 국제적으로 받아들여지고 있는 선량당량한도 (Dose Equivalent Limit)보다도 훨씬 작다. 이러한 방사성물질의 자연방사능 농도로 유도공기중의 농도(DAC : 종래의 최대허용농도 MPC에 대응)를 기준으로 하고 있으며, 환경으로 방사성폐기물을 배출하는 경우의 농도한도는 이 보다도 낮도록 규제하고 있다.

또한, 방사성고체폐기물의 처분의 경우에는 이에 기인하는 피폭선량이 선량당량한도와 비교해서 충분히 낮아 관리상 고려할 필요가 없을 때에는 규제 대상에서 제외하여도 된다. 이러한 규제제외선량으로서는 국제적으로 연간 $10 \mu\text{Sv}$ (1 mrem)을 채택하고 있으며, 폐기물은 처리된 방사성핵종을 거의 제거한 후 또는 배출할 수 있는 규제농도한도 이하인 경우에만 환경으로 배출하며, 특히 고체 폐기물의 경우에는 규제제외선량이하인 것을 확인하고 환경으로 배출 또는 재활용 처분한다[3.5.14~16].

이와 같이 방사능 준위가 극히 낮은 폐기물을 극저준위폐기물(VLLW; Very Low-Level Waste)이라고 하며, 무구속한계치 이하의 것 또는 방사성폐기물로서 특히 규제할 필요가 없는 폐기물(규제 제외 폐기물:Exemption Waste)을 지칭하기도 한다. 최근까지 이러한 폐기물을 Deminimis Waste라고 지칭하여 왔으며, 미국의 경우에는 BRC Waste(Below Regulatory Concern Waste)로 지칭한다.

(나) 방사성 폐기물의 발생원

일반적으로, 방사성폐기물은 종류나 방사능준위에 의해 저준위, 고준위, TRU폐기물 등으로 분류되나, 본 연구에서는 잔류방사능 위해도 평가 대상 핵종의 선정을 위해 발생시설별로 공정 폐기물의 발생량 및 특성에 관하여 분석하였다. 현재 후행 핵주기 시설을 운영중인 일본의 경우, 그동안 발생되어 보관중인 방사성폐기물 누적량의 약 90% 정도가 저준위

방사성폐기물이며, 그 중 핵연료주기가 약 50%, 원자력연구소 및 동해연구소에서 약 30%, 그 나머지는 RI 폐기물이다[3.5.17]. 고준위 폐기물과 TRU 폐기물은 동해연구소의 재처리공장과 원자력연구소의 시설에서 일부 발생하고 있다. 저준위, 고준위, TRU 폐기물 발생원의 개략도를 Fig. 3.5.5에 나타내었다.

① 핵연료주기 폐기물

본 연구에서는 핵주기공정 폐기물 특성중, 특히 재활용 폐기물의 발생 가능성이 높은 후행핵주기시설 방사성폐기물의 특성에 대해 분석하고자 한다.

㉞ 원자력발전소의 방사성폐기물

원자력 발전소의 가동에 따른 고체폐기물은 기체 및 액체폐기물의 처리에서 사용된 활성탄 필터 등과 노후 기기, 배관 및 밸브류 등의 보수 시에 발생하는 금속류로 구성된다. 일반적으로 이들 고체폐기물은 고화 등의 방법으로 처리하며 농축폐액, 필터여과재 및 사용한 수지의 일부는 시멘트, 아스팔트, 플라스틱 등으로 균질 고화체로 만든다. 그 밖의 고체 폐기물로는 불연성 금속고체가 있으며, 일부 발전소에서는 사용한 수지를 탱크 내에 저장하는 곳도 있다.

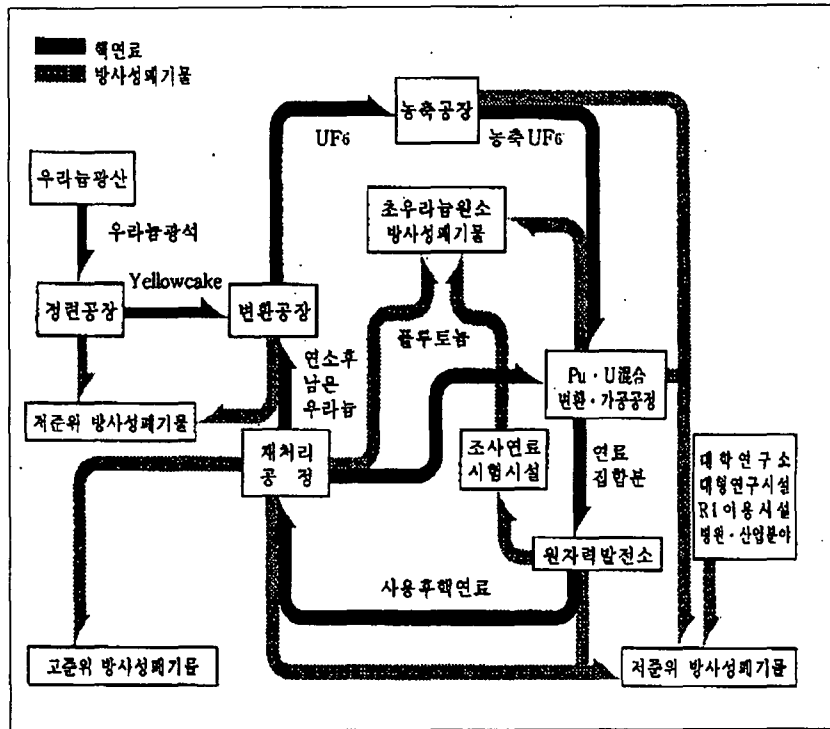


Fig. 3.5.2.1 Diagram of radwaste arising on nuclear fuel cycle facilities

(나) 재처리 폐기물

고준위폐액은 사용후핵연료 1 ton당 약 0.5 m³ 이 발생한다. 발생량은 핵연료주기 전체 발생량의 극히 일부분이지만 포함되어 있는 방사능은 약 90%이상으로 극히 높으며, 아울러 붕괴열을 발생하는 것이 특징이다. 또한, 장반감기 핵종을 일부 포함하고 있기 때문에 장기간에 걸쳐 모니터링을 해야 하는 것도 특징 중의 하나이다. 중·저준위 폐액의 처리는 각국의 특수한 사정과 각 재처리 시설에서의 사정에 따라 독자적인 방법을 채용하는 예가 많으므로 종류와 발생량을 엄밀하게 비교하는 것은 어렵다.

(2) 재활용 대상 방사성 폐기물의 특성

(가) 재처리 시설에서의 방사성 폐기물

원자로에서 발생된 사용후핵연료를 처리하는 재처리 시설에서는 막대한 양의 방사능을 취급하기 위한 특수한 설비와 처리법을 채택하고 있다. 또한, 재처리 공정에서 발생하는 각종 폐기물은 처리후 시설 내에 저장, 관리되며, 방사능 농도가 기준치이하인 폐기물은 시설부지 외부에 처분된다. 재처리시설에서의 방사성폐기물 관리시스템의 개요는 다음과 같다.

① 재처리폐기물의 특성

기체폐기물은 주로 절단 용해공정으로부터 배출되며, 요오드, 불활성가스(크립톤 및 제논)를 포함하고 있고, 일반적으로 요오드를 포집한 후 환경으로 배출하고 있다.

액체폐기물은 용매 추출폐액이 대부분이지만 폐가스처리, 제염 및 분석 등에 의해 발생하는 폐액도 많은 양을 차지한다. 이 폐액들은 크게 고준위와 저준위 폐액으로 나누어지며 저준위 폐액은 폐액처리상 다시 중준위, 저준위 및 극저준위 폐액으로 분류하기도 한다. 이 폐액들은 각각 방사능 농도와 폐액조성에 따라 적합한 처리법에 의해 처리되고 있다. 처리 후에는 농축폐액(농축액, Sludge등)과 처리한 폐액으로 나누어지며, 농축폐액은 저장·처분에 적합한 고화체로 만들고, 처리한 폐액은 환경으로 배출된다. 또한 재처리 특유의 액체폐기물로서 추출공정으로부터 폐용매도 발생한다.

고체폐기물로서는 피복관의 절단, 용해공정으로부터 발생하는 사용후핵연료 구조부품재료인 단말(End Piece) 및 피복관(Hull)을 비롯하여 기체 및 액체폐기물 처리에 의해 발생하는 각종 고체 및 고화체, 그리고 시설 안에서 사용한 폐부속품, 폐자재등 고체폐기물이 발생된다. 이들 폐기물에 대해서는 적절한 감용 처리후 통상, 콘크리트 고화하여 저장·관리한다.

② 고체폐기물의 처리

처리공정으로부터 직접 발생하는 것으로는 연료집합체 부품인 단말(End Piece)이나 피복관 등 방사능준위가 높은 고체폐기물이다. 잡고체로

총칭되는 필터, 고무장갑, 비닐제품, 폴리에틸렌 제품, 잡형조, 휴지류, 금속공구, 장치부품(프렌지, 배관류)등은 가연성, 난연성, 불연성으로 분류되며, 이들 폐기물은 정상운전시 외에도 고장 및 보수시에 많이 발생하고 있다.

㉔ 단말(End Piece) 및 피복관(Hull)

사용후핵연료의 단말 및 피복관의 방사능은 방사화생성물로부터 유래된 것으로 방사능준위도 상당히 높다. 이러한 고준위폐기물은 일정기간 저장하여 방사능을 감쇠시킨 후 콘크리트로 고화시킨다. 특히 피복관은 핵분열생성물 또는 TRU에도 오염되어 있으므로 저장, 처분의 관점에서 압축 혹은 용융 등의 감용화 처리기술의 개발이 추진되고 있다. 일본 Tokai 재처리시설에서는 End Piece, Hull과 그 밖의 고방사성 고체폐기물 (고선량의 Filter, Stirrer, Pump 등의 폐기물)의 발생비율이 5:1이다. 이러한 고준위 폐기물들 중에서 표면선량율이 높은 것은 1,000 R/h이상의 것도 있으며, 이들 폐기물은 고방사성폐기물 저장소에서 습식 혹은 건식으로 저장되고 있다.

㉕ 잡고체 폐기물

일반적으로 재처리시설에서 발생한 불연성고체폐기물은 콘크리트로 고화하며, 가연성고체폐기물은 소각처리하고 소각재는 콘크리트 고화하게 된다. 재처리고체폐기물은 저장, 처분의 관점에서 핵종에 따라 구분 ($\beta \gamma$ 폐기물 및 TRU폐기물 등)하는 것이 합리적이다. 그러나 구분 경계치가 확실치 않으며 또 핵종측정기술이 아직 확립되어 있지 않은 문제도 있어, 현재 국제적인 기준치 설정과 측정기술의 개발이 강하게 요구되고 있다. 따라서, 일본의 Tokai 재처리시설에서는 가연성, 난연성, 불연성의 잡고체 폐기물을 발생한 지역에 따라 $\beta \gamma$, TRU, U계로 구분하여 관리하고 있다. $\beta \gamma$ 계(U계도 포함)의 가연성폐기물은 $\beta \gamma$ 소각로로 처리하며, 그 외의 것은 드럼, Container등에 넣어 저방사성 고체폐기물저장소에 보관하고 있

다.

(나) 원자력 시설 폐지조치에 따른 방사성 폐기물

IAEA에서는 원자력 시설의 폐지조치에 따라 발생하는 폐기물을 발생 원 및 방사능 준위를 기준으로 6가지 종류로 분류하고 있다. 100만 kW급 원자력발전소의 폐지조치에 따라 발생하는 폐기물의 추정량 및 특성에 관해서는 IAEA, NRC 등으로부터 많은 보고서가 발표되어 있으나, 그 수치는 상당한 차이가 있다. 100만 kW급의 원자력 발전소의 폐지로 인해 발생하는 총 폐기물량은 약 50~60만톤 정도로 추정되고 있으며, 방사능 준위별로 분류한 별도의 예를 Fig. 3.5.2.2에 나타내었다.

최근 핵주기시설의 폐지를 검토 또는 실시중인 외국의 경우에는, 폐지에 의한 고체폐기물의 재활용을 위해 방사성폐기물과 일반폐기물을 구별하는 하한치의 설정이 검토되고 있다. 폐지조치에 따라 발생한 폐기물을 제염하여 잔류방사능을 기준치 이하로 낮춘다면 방사성폐기물로서 취급하

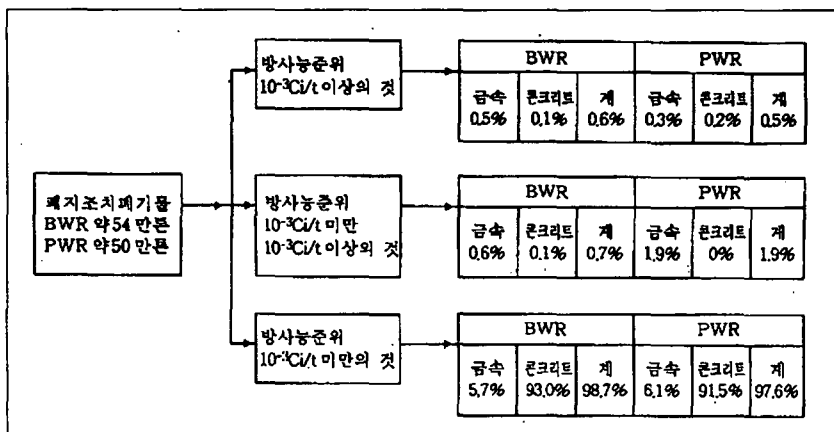


Fig. 3.5.2.2 Characteristics of radwaste from decommissioning of nuclear reactor

는 량을 감소시킬 수 있으므로 폐지 조치의 경제성은 향상된다. 핵주기시설을 폐지 조치할 때는 IAEA의 규제면제 원칙에 만족하는 방사능 준위가 현저히 낮은 폐기물이 대량으로 발생하게 된다. 따라서, 이러한 방사성폐

기물의 잔류방사능에 의한 재활용 위해도 평가를 통해 하한치를 설정하는 것이 요구되며, 이를 기준으로 하여 방사성폐기물의 처리, 처분 및 재활용이 구체화되면 현실성 있는 평가가 가능하다.

㊤ 방사성폐기물의 재활용 기준

Fig. 3.5.6에서 보는 바와 같이 폐지조치에 따라 발생하는 폐기물 50~55만톤 중 약 90%가 10^{-4} Ci/톤 이하의 잔류방사능 농도인 콘크리트이므로 방사성폐기물로서의 하한치 설정은 폐지조치의 실시에서 중요한 의미를 갖게 된다. 일본의 원자력위원회의 중간보고에 의하면 방사성 폐기물의 하한치를 다음과 같이 정의하고 있다.

- 일반구분치 : 방사성물질과 방사성물질로서 취급할 필요가 없는 폐기물을 구분하는 방사능 준위
- 특별구분치 : 저준위 방사성폐기물과 극저준위 방사성폐기물을 구분하는 방사능 준위

또한, 상기 보고에서는 폐지조치할 때 발생하는 폐기물에 관하여 다음과 같은 기본적인 고려사항을 제시하고 있다.

- 1) 저준위 방사성 폐기물 (특별구분치 이상의 방사능준위)의 처분은 저장에서부터 시간이 경과함에 따라 경미하게 관리하며, 관리할 필요가 없는 상태에 이르는 것까지 한다.
- 2) 극저준위 방사성폐기물 (일반구분치 이상 특별구분치미만의 방사능 준위)의 처분은 경미한 관리에서부터 시간이 경과함에 따라 관리할 필요가 없는 상태에 이르는 것까지 한다.
- 3) 방사능 준위가 일반구분치 미만인 폐기물은 일반 산업폐기물과 같이 취급하는 것이 가능하므로 재활용 및 재사용하는 것으로 한다

나. 재활용 위해도 평가 대상 핵종의 선정

전술한 바와 같이 핵주기 시설의 폐지를 포함하는 후행핵주기 공정에서는 재활용 및 재사용이 가능한 다양한 종류의 고체폐기물이 발생하게 된다. 본 연구에서는 이와 같은 다양한 핵주기 시설에서의 방사성 폐기물에 대한 방사선적 분석을 통해, 잔류방사능 위해도 평가를 실시할 42종의 기준 핵종을 선정하였다. 고체폐기물의 재활용 시나리오 및 경로에서 방사선 피폭을 평가하고자 하는 기준 핵종의 선정을 위해 상업용 원자력 시설에서의 핵종별 환경 방출 기준 및 사용후핵연료에서 예상되는 핵종을 고려하였다. 기준 핵종 선정에서 폐기물의 처리·처분단계의 소요기간을 고려하여 60일 이하의 반감기를 가진 핵종은 기준 핵종에서 제외하였으며, 장반감기의 핵종들 중에서 저준위 방사능이 예상되는 일부 핵종들도 기준 핵종에서 제외하였다. 또한, Cl-36 및 Ca-41은 방사화된 콘크리트에 존재하게 되는 핵종으로 핵주기 시설의 해체폐기물 재활용 시나리오 평가에 적용하기 위해 기준 핵종에 포함하였다. 본 연구의 특성상 방사성 붕괴에 의한 초기의 딸 핵종들은 모 핵종들과 평형상태에 있는 것으로 가정하게 되며, 선정된 기준 핵종의 물리적 특성에 따른 분석은 다음에 정리한 바와 같다.

(1) 발생원에 따른 분류

- 천연 우라늄 : U-238
- 우라늄 방사화 생성물 : Pu-239, Pu-241, Am-241
- 핵분열 생성물 : Sr-90, Tc-99, Cs-137
- 방사화 생성물 : Cl-36, Ca-41, Mn-54, Fe-55, Co-60, Ni-63, Zn-65, Nb-94, Tc-99, Eu-152

(2) 반감기에 따른 분류

- 단 반감기 : Zn-65
- 장 반감기 : Nb-94, Pu-239

(3) 오염의 고착 정도에 따른 분류

- 단기간 : Fe-55, Zn-65, Co-60
- 장기간 : Ni-63, Cs-137, Eu-152

- 초 장기간 : U-238, Pu-239, Nb-94, Tc-99

(4) 붕괴 형태 및 체내 피폭 선량환산인자(DCF)에 의한 분류

- α 방출 핵종, large DCF : Th-228, Th-229, Th-230, Th-232, U-233, U-234, U-235, U-238, Ra-226, Np-237, Pu-238, Pu-239, Pu-240, Pu-241, Am-241
- $\beta \gamma$ 방출 핵종, large DCF : Co-60, Zn-65, Nb-94, Zr-93, Ag-110m, I-129, Cs-134, Cs-137/Ba-137m, Ce-144, Pm-147, Sm-151, Eu-152, Eu-154
- non-Photon 방출 핵종, moderate DCF : Sr-90, Ru-106/Rh-106, Pu-241
- $\beta \gamma$ 방출 핵종, low DCF : Cl-36, Mn-54, Fe-55, Co-57, Tc-99, Sb-125
- non-Photon 방출 핵종, low DCF : H-3, C-14, Ca-41, Ni-63, Se-79

다. 재활용 폐기물의 잔류방사능 평가 방법론

(1) 잔류 방사능 측정 및 분석 기법

(가) 잔류방사능 측정 시스템

일반적으로 후행핵주기 시설의 components, building floors, sites 등에 침전되는 핵종의 대부분은 Co-60, Cs-137, Am-241 등이다. 이 중 Cs-137 은 일반적으로 Co-60과 동반되기 때문에, 오염을 특징짓는 핵종의 검출은 주로 Co-60에 의해 결정된다. 주기 시설부지에서 잔류방사능의 잔존 여부를 결정하는 방사능 탐사는 부지의 면적은 매우 넓고 잔류방사능이 매우 낮은 상태에서 수행되게 된다. 또한, Co-60의 검출은 K-40이나 자연방사능에 의한 자연방사선 준위(background level)에 의해 방해받을

수도 있다. 따라서, 잔류방사능 측정시스템의 기본적인 설계 개념은 측정 작업과 검출작업의 효율을 강화시키기 위해 일정한 운송수단을 이용한 다수의 NaI 검출기 및 관련된 분석 장비들로 이루어진다[3.5.18~20].

① 계측기의 선정

일반적으로 계측기 효율면에서는 plastic detector와 ion chamber가 매우 좋은 것으로, Ge detector는 매우 나쁜 것으로 평가 되고 있다. 계측기들은 각각의 고유특성을 가지고 있으므로, 어떤 종류의 계측기가 잔류방사능의 측정에 가장 적합한지를 결정하는 것은 어렵다. 일본의 경우, 잔류방사능 측정시스템에서 결국 다른 것에 비하여 구입하기 쉽고, 가격이 저렴하면서 상대적으로 계측효율이 좋은 NaI 계측기를 사용하고 있다.

② Background의 감소

NaI 계측기에 대해서는 납벽들로 검출기를 차폐하거나, reduction을 위하여 전자회로를 사용하는 등의 많은 B.G. (Background) 감소 방법들이 있다. 통상적인 시스템에서는 방사능 측정을 위해 널리 쓰이고 있는 납벽들을 사용한 차폐방법을 채택하고 있다.

③ 계측 효율

NaI 계측기를 채택하고 있는 잔류방사능 측정시스템에서는 여러 개의 계측기를 가지고 얼마나 많은 양의 계측을 할 수 있는지, 계측효율을 향상시키기 위해서 계측기를 어떻게 배열해야 하는지 등을 예측할 수 있다.

④ 측정시스템의 성능

이송장치에 의한 잔류방사능 측정시스템의 적절한 구성을 결정하기 위해서는 다음의 항목들에 대한 정보를 수집하여야 한다.

1) 측정 속도

- 2) 사각(dead angle) 없이 이동할 수 있는 능력
- 3) 측정한계
- 4) 측정위치 결정

(나) 잔류방사능 분석기법

본 연구에서는 최근의 잔류방사능 측정에 따른 분석기법[3.5.19~21]의 고찰을 통해 잔류표면방사능(residual surface activity)의 screening survey를 위해 사용될 수 있는 현장기술(in situ technique) 현황을 제공하고자 한다. 본 잔류방사능 분석 절차는 alpha, beta, photon등을 포함한 모든 적절한 입자의 방출률을 측정하는데 바탕을 두고 있다. 잔류방사능 측정 대상 표면으로부터 방출되는 다양한 입자들의 surface flux를 서로 다른 거리에서 관찰함으로써 beta와 photon 차폐/감쇄의 기본원리에 따라 존재하는 동위원소를 확인할 수 있으며, 동위원소분석을 통하여 다음의 정보를 얻을 수 있다.

- 잔류방사능의 정도(size of source)
- 방사선원 분포의 균일화(hot spots)
- 방사선원 구조(source geometry) (surface vs. volume distribution)
- isotopic ratio(limited to 2 or 3 different isotopes)
- 표면(surface) 또는 체적(volumetric) 잔류방사능 준위의 예측

① 분석 성능 인자

핵주기시설의 폐지가 진행되는 동안, 아래와 같은 몇몇 요소에 의해 오염된 표면이나 체적에 존재하는 잔류방사선원의 측정오차가 영향을 받게 된다.

- 방사선원-검출기 구조
- 방사선의 종류와 에너지 범위
- Survey protocols
- 실제 부지에서의 측정결과와 교정 또는 시험선원 사이의 관계

본 연구에서는 위의 4가지 요소 중에서 처음의 3가지 요소에 대해 주로 고찰하고자 한다. 마지막 요소는 어떤 protocol하에서도 전체적인 관심과 고려의 대상이 되어야 하며 적절한 기준에 따라 적절한 절차를 따라야 한다.

② Gamma 방사선원

공기 이외의 차폐를 하지 않는 방사선원 또는 외부에 산재되게 (interspersed) 차폐한 방사선원의 gamma 감쇄에 대한 관계는 일반적으로 다음의 조건중 하나로 설명된다.

- point source - 감쇄 $\propto 1/r$
- line source - 감쇄 $\propto 1/r^2$
- planar source - 감쇄 = 1.0 for $r < \sim 5x$
- 감쇄 $\propto 1/r^2$ for $\sim 5x < r < \sim 10x$
- 감쇄 $\propto 1/r^2$ for $\sim 10x \ll r$

여기서, r - 방사선원으로부터 측정 지점까지의 거리
 x - primary dimension of source 이다.

차폐나 자체감쇄가 포함될 경우에는 다음과 같은 식을 사용할 수 있다.

$$J_i(r, E_i) = J(0, E_i) \cdot B \cdot \exp(-\mu_i(E_i) \cdot r)$$

- $J_i(r, E_i)$ = Attenuated photons of E_i at a distance r
- $J(0, E_i)$ = Photons of E_i at a distance 0 (방사선원)
- $\mu_i(E_i)$ = Photon linear attenuation coefficient
- r = Distance from source to detector
- E_i = Photon energy
- B = Material build up factor

위 식의 관계로부터, 방사선원으로부터 다양한 거리에서 측정함으로써

미지의 방사선원 구조에 대한 정보를 획득하는 것이 가능하게 된다. 이러한 접근은 방사성 핵종의 누출이 발생한 지역에서 가장 유용하며, 지하토양이나 방벽 뒤 등의 접근이 문제시되는 곳에서 방사능의 존재를 예측할 수 있다. 이러한 접근방식에 영향을 주는 또 다른 요소는 이러한 관계에 photon 에너지가 미치는 영향이다. photon 에너지에 의한 영향을 연구하기 위하여 일련의 차폐모델(a series of shielding model)이 고안되었으며, 방사선원으로부터 다양한 거리에서 photon flux와 피폭률을 계산하기 위하여 computer shielding code(MICROSHIELD 4.0 , MS 92)[3.5.22]의 사용이 보편화되고 있다.

③ Beta 선원

베타선원에 대한 잔류방사능의 평가법은 beta 선량측정을 위한 Loevingers equation에 기초하고 있다. 특정한 방사선원의 beta 선량분포를 위한 기초는 point 방사선원 함수로부터 얻을 수 있다.

$$J(x) = k \frac{e^{-ux}}{(ux)^2}$$

여기서 $J(x)$ 는 beta 입자의 point source로부터 거리 x 에서 단위 핵분열당 받는 선량으로 단위는 rad이다. 그리고 u 는 방사선원을 둘러싸고 있는 매질의 beta 흡수계수이며, k 는 beta 입자에너지의 함수에 비례하는 상수이다. beta 선량함수는 면적과 체적 방사선원에 대하여 선량분포 관계에 대한 해를 제공하기 위해서 확장된다.

㉑ 평균베타에너지와 감쇄계수

beta 방출을 수반하는 방사선붕괴는 각 특정 동위원소에 대하여 불연속적인 endpoint 에너지를 가지는 beta 입자의 연속적인 에너지 스펙트럼에 의해 특성 지워진다. 매질에서의 흡수선량은 에너지 loss transformation을 겪는 beta 입자의 에너지에 직접적으로 비례하므로, 스펙트럼의 흡수선량분

또는 스펙트럼의 에너지 범위에 대하여 분포함수의 총합을 포함한다. 그러나, 스펙트럼은 같은 흡수선량분포의 결과를 가지는 하나의 평균 에너지로 특성 지을 수 있다. 일반적으로 평균 beta 스펙트럼 에너지(E_p)는 스펙트럼 end-point 에너지(E_0)의 대략 1/3 이다. 특히, 평균 beta 에너지는 초기 핵종의 원자번호(Z)와 스펙트럼 end-point 에너지의 함수이다. 관심이 되는 동위원소에 대하여, beta end-point 에너지는 평균 스펙트럼 에너지를 결정하는데 사용될 수 있다.

다양한 매질에서의 감쇄 계수(ν)에 대한 beta 에너지의 반응은 아래 식과 같이 실험적인 관계로 표현되도록 유도되어 있다.

$$\nu = \frac{a_1}{(E_0 - 0.036)^{a_2}} \left[2 - \frac{E}{E^*} \right] \quad (\text{cm}^2/\text{gm})$$

여기서, $\frac{E}{E^*}$ 는 beta 에너지 스펙트럼과 "allowed" 스펙트럼의 distortion 측정값이며 다양한 매질에서 상수 a_1, a_2 의 값은 Table 3.5.2에 나타낸 바와 같다.

⊕ 공기중 베타 선량을

point source beta rate function은 point source, zero thickness,

Table 3.5.2.1 Coefficients for Attenuation Coefficient Function

Media	a_1	a_2
Air	16.0	1.40
Polystyrene	18.2	1.37
Tissue	18.6	1.37

infinite planar source, infinitely thick, infinite area source인 조건의 공기중 감쇄의 경우에 대하여 확장되고 적용할 수 있으며 대표적인 두가지 선원에 대한 선량을 함수를 정리하면 다음과 같다.

1) point source

공기중에서 거리 x에서 point 방사선원 beta dose rate function은 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$J(x) = \frac{k}{(ux)^2} \left\{ c \left[1 - \frac{ux}{c} e^{-ux/c} \right] + uxe^{-ux} \right\}$$

서,

J(x) - 거리 x에서의 beta 선량률 (Rad/disintegration)

x - 방사선원로부터 dose point까지의 거리(gm/cm²)

v - 공기에서의 감쇄계수(cm/gm)

k - (1.28 × 10⁻⁹) p²v³E_βa

p - 0.001293gm/cm³

위 식의 재배열을 통해 다음과 같은 식(5.5)의 형태를 생성할 수 있다.

$$D_{\beta} \frac{(E_0, d)}{E_{\beta}^*} = \frac{Rad/Hr}{Curie/MeV}$$

여기서,

D_β(E₀,d) - beta dose rate at distance(d) for beta 에너지 (E₀)

d - 방사선원로부터 dose point까지의 거리 - cm(= x/p)

2) Infinite planar source of zero thickness

beta dose rate 함수를 infinite planar area의 zero thickness 방사선원에 대하여 공기중의 경우에 대해 정리하면 다음과 같다.

$$D_{\beta} \frac{(E_0, d)}{E_{\beta} \sigma} = \frac{Rad/Hr}{Curie/MeV}$$

여기서,

D_β(E₀,d) - beta dose rate at distance(d) for beta 에너지 (E₀)

d - 방사선원로부터 dose point까지의 거리 - cm(= x/p)

σ - 표면 activity in $\mu\text{Ci}/\text{cm}^2$

④ 현장 적용 절차

다음의 절차는 in situ 방사선원 형태를 예측하기 위해 gamma와 beta 선원형태의 상관관계를 연결시키는 적용 예이다. 여기서의 적용 예는 단위 시간당 1γ , 1β 의 강도를 가지는 토양에서 오염된 방사선원을 포함하고 있는 상황을 가정한 것이다.

- 1) NaI 검출기와 elevated readings의 위치를 찾기 위한 rate meter를 사용하여 측정부위를 scan한다.
- 2) 가장높은 reading point에서 다음의 측정을 한다.
 - a) beta-contact, 0-1cm [$G_0(\beta)$]
 - 표면으로부터 15cm [G_6]
 - 표면으로부터 30cm [G_{12}]
 - b) gamma-contact, 0-1 cm [$G_0(\gamma)$]
 - 표면으로부터 50cm [G_{50}]
 - 표면으로부터 100cm [G_{100}]
- 3) gamma 측정치의 $\frac{G_{50}}{G_{100}}$ 비율을 사용하여 대략의 방사선원 반경을 추정한다. 이 작업은 hot spot criteria에서 측정값을 비교하는데 유용하다.
- 4) beta 측정치의 $\frac{G_{15}}{G_{30}}$ 비율과 gamma flux/dose 정보등을 사용하여 토양에서 오염된 깊이를 추정한다. 이 결과는 beta, gamma 측정치의 flux/dose behavior와 오염된 표면위의 다양한 위치에서의 model prediction 값을 비교하고 이 값을 같은 위치에서의 베타 측정치에 대한 감마 측정치 비율과 연관시키면 예측 가능하다.
- 5) gamma detector를 effective gamma 에너지의 함수로서 response

function을 결정한다. 이 단계는 측정결과의 판단뿐만 아니라 차폐 모델결과에 이러한 결과들의 상호관계를 판단하는데 중요한 역할을 한다.

- 6) step2와 step4의 측정결과와 이러한 함수들을 결합시켜서 측정을 위한 total dose rate과 그에 따른 방사선원 분포를 추정한다. 또한, 이러한 접근은 방사능이 균일하게 분포되었다는 가정에 기초를 두어야 한다.

(2) 재활용 위해도 평가 방법론

(가) 재활용 경로에서의 피폭

본 연구에서는 IAEA 및 미국 에너지성(DOE)의 최근 보고[3.5.5, 3.5.15]에 대한 분석을 토대로 고체폐기물의 재활용 및 재사용 시나리오에서 고려되어야 할 피폭 경로 및 평가모델을 설정하였으며, 이러한 피폭 경로상에서의 방사선 피폭 평가를 위한 선량 평가 방법론을 도출하였다. 본 연구에서 기본적으로 고려하고자 하는 재활용 폐기물에 의한 피폭 경로는 다음과 같으며, 도출된 평가 방법론은 이하에서 정리한 바와 같다.

- 재활용 폐기물의 잔류방사능에 의한 직접 체외 피폭 경로
- 재활용 폐기물의 처리 공정에서 발생하는 가스상 및 입자상 방사성 물질의 흡입에 의한 내부 피폭 경로
- 재활용 폐기물 및 재활용 소재의 표면에 존재하는 비고착성 오염 물질의 2차적인 섭취에 의한 내부 피폭 경로

① 외부 피폭 선량 평가

재활용 폐기물의 잔류방사능에 의해 개인이 받게 되는 유효선량의 평가를 위해서는 다음의 식들이 사용된다. 일반적인 잔류방사능 평가 연구에

서는 대부분의 오염의 형태를 부피오염으로 가정하며, 건물이나 기기의 재 사용 시나리오에서는 표면오염으로 가정한다.

$$H_{EXT,i,s} = t C_{i,w} DF_{EXT,i,s} W P$$

$$H_{EXT,i,s} = t C_{i,s} DF_{EXT,i,s} W P$$

여기서, $H_{EXT,i,s}$ = 핵종 i 의 1년간의 외부피폭에 의한 유효선량
($\times 10^{-2}Sv$)

t = 개인의 피폭 시간 (hr/yr)

W = 재활용된 면제물질에서 작업자에 의해 처리되는 물질의 분율

$C_{i,w}$ = 재활용된 물질의 핵종 i 의 초기 농도 ($\mu Ci/g$)

$C_{i,s}$ = 표면오염의 형태로 존재하는 핵종 i 의 초기 농도 ($\mu Ci/m^2$)

$DF_{EXT,i,s}$ = 핵종 i 에 의한 외부 피폭 선량환산인자 ($\mu Ci/g$)

P = 피폭된 개인의 수 (최대 개인선량 계산의 경우 $P=1$)

㉔ 체외선량환산인자의 계산 방법론

본 연구에서 고려하고자 하는 선원항은 주로 self-absorbing, homogeneous, cylinder 형태의 volume source로 표현될 수 있으며, 선량 지점은 cylinder의 축 방향이나 표면 방향을 사용한다. 일반적으로 metal의 재활용 시나리오에서, 많은 경우에 full-cylinder 보다 half-cylinder로 모형화하는 것이 유용한 경우도 있으며, 이러한 경우에는 full-cylinder에 대해 선량환산인자를 계산하고 이 결과의 50%를 사용한다. 또한, 재활용 소재를 사용하게 되는 시나리오의 경우(자동차 사용의 경우)에는 일반 사용자는 여러 개의 동일한 선원항에 의해 피폭되는 것으로 모델링하게 되며, 이러한 경우에는 cylinder의 측면에서의 선량환산인자를 계산하고 이를 활용하면 된다.

② 내부 피폭 선량 평가

㉔ 섭취 경로

금속 폐기물의 재활용단계에서는 금속 표면의 비고착성 오염물질이 작업자의 손, 음식물, 담배 등을 통해 섭취되는 내부피폭 경로가 존재하게 된다. 이러한 잠재적인 섭취 피폭 경로는 통상 2차적인 섭취 경로로 지칭되며, 방사성 물질의 장기적인 섭취로 인해 작업상 피폭 상황을 유발한다 [3.5.21]. 본 연구에서는 2차 섭취 경로에 대한 기존 연구 결과들의 분석을 통해 방사성 물질에 대한 적절한 자료를 도출하였다.

㉔ 호흡 경로

재활용 방사성 폐기물의 호흡에 의한 피폭선량 평가에서 가장 중요한 인자 중 하나는 각 작업 단계에서 존재하는 흡입 가능한 방사성 물질의 농도를 결정하는 작업이다. 이러한 공기중 입자의 농도는 작업에서 다루는 물질의 물리적 성질, 존재하는 물질의 양 및 건물의 배기 상태 등의 다양한 인자에 영향을 받게 된다. 따라서, 특정한 재활용 단계에서의 공기중 농도를 정확히 예측하기는 매우 어려우며 일반적으로는 일정한 기준 농도를 사용하게 된다. 본 연구에서는 각 단계에서의 공기중 핵종 농도를 결정하기 위해, 재활용과 관련된 이전의 연구 결과를 수집·분석하였으며 약 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ g/m}^3$ 의 분포를 가지는 것으로 평가하였다. 이러한 농도 분포는 metal의 용융 및 제조산업계에서의 결과를 토대로 보수적으로 산정한 것으로 IAEA 및 DOE의 보고와 거의 일치하고 있다[3.5.14, 3.5.23, 3.5.24].

본 연구에서 사용할 유효예탁선량 환산인자는 기존의 연구와 달리 ICRP에 의해 최근 권고된 새로운 호흡기 모델을 적용하고자 한다. 기존의 잔류방사능에 의한 위해도 평가에서는 ICRP-30 모델을 사용하여 선량을 평가하였으며, 이 모델에서는 작업자 및 일반 대중에 대한 AMAD(Active Median Aerodynamic Diameter)를 $1 \mu\text{m}$ 로 권고하고 있다[3.5.25]. 반면, ICRP-66 모델에서는 작업자에 대한 AMAD는 $5 \mu\text{m}$ 로 권고하고 일반 대중에 대해서는 $1 \mu\text{m}$ 로 권고하고 있다[3.5.26]. 따라서, AMAD의 크기에 따른 호흡기관에서의 핵종별 침적률이 달라지며 이에 따른 방사선 피폭량도 상당한 차이를 나타내게 된다.

(나) 재활용 경로상 환경방출에 의한 피폭

금속 폐기물의 재활용 경로상에는 금속의 smelting 및 melting 과정이 수반되며, 이 과정에서 휘발성 방사성 기체 및 입자상 방사성 핵종이 환경으로 방출되게 된다. 따라서, 잔류방사능 평가에서는 재활용 시설의 주변에 거주하는 주민의 잠재 피폭을 평가하여야 하며, 이 작업은 시설 주변의 공기중 방사능 농도를 예측함으로써 가능하다. 시설의 stack을 통한 방출의 경우에는 최대 지표면 농도가 방출 지점으로부터 일정 거리에서 발생하며, 이 거리는 stack 높이, 방출시의 온도 및 주변의 대기 상태에 따라 변화한다. 잔류방사능 위해도 평가를 위한 기존의 연구에서는 일반적으로 지표면에서의 공기중 방사능 농도를 예측하기 위해 Gaussian Plume 모델을 적용하였으며[2.4.2, 3.5.15], 본 연구에서도 이러한 대기 확산 모델을 이용한 일반 대중의 피폭 선량 평가 방법론을 설정하고자 한다.

① 시나리오의 정의

대기확산에 의한 선량평가 작업에서 “시나리오”는, 개인 또는 일반 대중에 방사선 피폭을 유발케 하는 행위, 사건 등에 의한 인간의 반응 형태를 평가하는 개념적 모형으로 정의된다. 일반 대중의 피폭선량 평가코드에서는 통상적으로 원거리(Far-Field) 시나리오와 근거리(Near-Field) 시나리오의 두 종류의 시나리오 형태를 고려하게 된다. 원거리 시나리오는 시설의 스택(stack)으로부터의 방출과 같은 광범위한 환경에 대한 방사성 물질의 방출의 영향을 평가하는 반면, 근거리 시나리오는 오염된 토양으로부터의 선량과 같이 특정한 지역에서의 개인에 대한 선량평가에 중점을 둔다.

② 피폭 경로 설정

원자력 시설에서 (정상가동시 및 사고시) 방사성 물질의 누출에 의한 인간의 피폭은 방사성 동위원소의 분포와 피폭자와의 관계에 따라 외부피

폭 (external exposure) 및 내부피폭 (internal exposure) 으로 나눌 수 있다. 일반적인 피폭 경로는 체외 피폭, 호흡, 섭취 등이며 이러한 피폭 경로는 특정한 상황에서 인간이 피폭되는 방식에 의해 결정된다. 재활용 시설 주변에서의 주민 영향 평가를 위한 대기확산 코드의 적용에서 피폭경로의 설정을 위해서는 평가하고자 하는 피폭 대상과 피폭 시나리오의 정확한 설정이 우선적으로 필요하게 된다. 이러한 피폭 시나리오의 정확한 설정이 완료되면 이를 토대로 시나리오에 관련된 적절한 피폭 경로를 도출하게 된다. 본 연구에서는 재활용 시설의 가동에 따른 주민 영향 평가를 위해 다음과 같은 피폭 경로를 설정하였다.

- 1) 방사성 물질을 포함한 구름에 의한 외부 피폭 (Cloudshine)
- 2) 침적된 지표상의 방사성 물질에 의한 외부 피폭 (Groundshine)
- 3) 공기중 방사성 물질의 호흡으로 인한 내부 피폭
(Air Inhalation)
- 4) 재부유된 방사성 물질의 호흡으로 인한 내부 피폭
(Resuspension)

③ 피폭 경로별 선량 평가법 설정

방사성 물질의 공기중 방출에 의한 실제적인 피폭은, 방사성 핵종의 붕괴시 방출되는 방사선에 의한 인체 전반 혹은 특정 조직 (organ or tissue)에 흡수되는 에너지량을 의미하며 이 값은 흡수선량 (absorbed dose)으로 정의된다. 방사선 피폭에 의한 흡수선량 계산은 크게 다음과 같은 두 종류로 나눌 수 있다.

- 1) 외부 피폭 선량 평가
 - 인체 외부에 존재하는 방사성 핵종의 농도 분포 예측
 - 흡수선량 계산
- 2) 내부 피폭 선량 평가
 - 핵종의 이동 경로상 농도 분포 예측
 - 인체 내부에서의 다양한 경로를 통한 핵종의 분포

- 핵종의 붕괴로 인한 특정장기의 흡수선량 계산

본 연구에서는 현재까지의 다양한 선량평가법에 대한 자료 수집 및 분석을 통하여 전술한 재활용 시설의 피폭 시나리오 및 피폭 경로에 적합한 선량평가법을 설정하였다. 본 연구의 2차년도에 적용 예정인 재활용 경로에서의 주민피폭 선량평가 방법은 ICRP-60 및 ICRP-66의 선량평가 개념에 기초하고 있으며 개략적인 이론적 배경은 다음에 요약하는 바와 같다 [3.5.26].

④ 피폭선량 평가법의 기본 설정

㉞ 시간별 피폭

방사선 피폭은 시간에 따라 조기 피폭 (early exposure), 장기 피폭 (long-term exposure) 과 전 생애 피폭 (life-time exposure) 등으로 나눌 수 있는데, 조기피폭은 사고 직후 및 비상 대응시점 전후에서의 피폭, 장기피폭은 사고 후부터 수년 이내의 피폭, 그리고 전 생애 피폭은 사고 후부터 사망시까지의 피폭의 누적치를 말한다.

본 연구에서는 설정된 피폭 경로의 분류에 따른 피폭 시간과의 관계를 다음과 같이 정의하고자 한다.

- 1) 방사성 물질을 포함한 구름에 의한 외부피폭은 방사성 구름이 존재하는 시간 동안에만 일어나므로 주로 조기피폭에만 관련된다.
- 2) 침적된 지표상의 방사성 물질에 의한 외부 피폭은 방사성 구름 속의 핵종이 지표면에 침적된 후에서 시작하여 침적된 핵종이 피폭자 주변의 지표면에서 지하로 이동해 들어가거나 풍화작용에 의해 다른 곳으로 이동하기 전까지는 계속되므로 조기피폭과 장기피폭에 공히 관련된다.
- 3) 의복과 피부에 침적된 방사성 물질에 의한 외부 피폭은 조기 피폭에 관련된다.

- 4) 공기중 방사성 물질의 호흡으로 인한 내부 피폭은 방사성 구름이 존재하는 동안만을 고려하므로 조기피폭과 관련된다.
- 5) 재부유된 방사성 물질의 호흡으로 인한 내부 피폭은 조기 피폭은 물론 지표면의 핵종이 계속 존재하는 한 재부유되므로 장기 피폭에도 관련된다.
- 6) 방사성 물질로 오염된 음료나 음식물 섭취로 인한 내부 피폭 중에서 조기피폭의 가능성은 배제할 수가 있으므로 본 연구에서는 제외하는 것이 타당하다고 판단된다.

또한 위 4), 5), 6)의 경우는 내부 피폭이므로 인체내에 흡입된 방사성 핵종이 소멸되거나 피폭자의 수명이 다할 때까지 피폭이 일어난다고 볼 수 있다. 만일 핵종 인체 내에서의 유효 반감기(effective biological half-life)가 매우 길다면, 보통은 흡입 시점에서 인간의 평균 수명인 70세까지의 피폭을 계산한다. 내부피폭의 경우는 방사성 핵종의 흡입 시간과 방사선 피폭시간을 구별하여야 한다. 이상의 여섯 가지 경로에 따라 방출 후의 시간별 피폭 시간 및 흡입 시간과의 예를 Table 3.5.2.1에 정리하였다.

Table 3.5.2.1 Exposure time and inhalation time after accident for each exposure path

피폭 형태	피폭 경로	시~일	일~월	월~달
External	Cloud shine	피폭	-	-
	Ground shine	피폭	피폭	-
	Skin & Clothing	피폭	-	-
Internal	Air Inhalation	흡수/피폭	피폭	피폭
	Resuspension	흡수/피폭	흡수/피폭	피폭
	Food Ingestion	-	흡수/피폭	흡수/피폭

㉔ 거리별 피폭

원자력 시설에서의 방출에 의한 방사선 피폭의 정도는 방출 시점으로 부터 피폭자 거리와 위치에 따라 다르게 나타나며, 이는 지형 및 풍향, 풍속 등과 같은 기상요인과 밀접한 관계를 갖게 된다. 일반적으로, 사고시의 전체 규모 분석시에는 사고 지점으로부터 2000 km 거리까지의 계산을 수행한다. 또한 발전소나 기타 원자력 시설의 안정성 평가를 위한 전산 코드들의 상호 비교 평가를 위해서는 일반적으로 1km 떨어진 지점과 30km 떨어진 지점에서의 피폭의 계산치를 사용하기도 한다.

㉕ 신체 장기별 선량을

시간 t 에서 피폭경로 p 를 통해 방사성 핵종 i 가 내는 특정 방사선 j 가 위치 r 에 위치한 피폭자의 신체장기 k 에 피폭을 주는 경우, 모든 가능한 피폭 경로를 통해 영향을 미치는 모든 핵종 및 그에 따른 방사선에 의한 장기의 등가선량은 아래와 같이 정의된다.

$$\dot{H}(k,r,t) = \sum_p \sum_i \sum_j W_j \dot{D}(p,k,i,j,r,t)$$

위 식에 의해 계산되는 등가선량을, $\dot{H}(k,r,t)$ 를 피폭시간 T 로 적분하여 누적된 등가선량 (equivalent dose), $H(k,r)$ 를 계산할 수 있으며, 이 값은 방사선 피폭에 의한 장기별 급성 생물학적 효과 및 장기별 암발생과 같은 지연성 효과를 평가하는데 이용된다. 또한, 인체 전반에 걸친 피폭효과를 평가하거나 피폭 암에 의한 평균수명 감소를 계산하기 위해서는 장기별 등가선량을 모든 장기에 대해 가중 평균한 실효선량 (effective dose) 이란 개념이 사용되는데 아래와 같이 정의된다.

$$E(r) = \sum_k W_k H(k,r)$$

여기서, $E(r)$: 피폭자의 실효선량 [Sv]

k : 신체장기변수로 만일 10 개의 신체장기를 고려하면 $K=10$
 W_k : 신체장기별 암발생 확률 및 치사율을 고려하여 정해지는
 조직가중치 (tissue weighting factor)

㉔ 핵종별 선량률

일반적으로 방사선의 선량률은 핵종별로 계산되므로 아래 식과 같이 핵종별 선량률을 정의한다.

$$\dot{H}(p,k,i,r,t) = \sum_j W_j \dot{D}(p,k,i,j,r,t)$$

여기서, $\dot{H}(p,k,i,r,t)$ 는 피폭경로 p 를 통해 시간 t 에서 방사성 핵종 i 로부터 신체 장기 k 가 흡수하는 등가흡수선량률 [Sv/sec]이다. 위 식의 핵종별 등가선량률은 핵종의 농도와 비례하므로 아래와 같이 비례식으로 표현할 수 있으며 비례상수를 선량률 환산인자 (dose-rate conversion factor)라 정의한다.

$$\dot{H}(p,k,i,r,t) = R_{k,p,i} \times Q(p,i,r,t)$$

여기서, $R_{k,p,i}$: 경로별 선량률 환산인자 [Sv/방사능농도]

$Q(p,i,r,t)$: 시간 t 에서의 핵종 i 의 경로 p 에 관계되는 농도
 [Bq/물질]

선량률 환산 인자는 단위농도의 방사성 핵종 i 가 경로 p 를 통해 신체 장기 k 에 주는 흡수선량률을 의미한다. 위에서의 농도는 경로별로 단위가 다르게 되는데, 예를 들어 공기중으로부터의 피폭 계산 시에는 공기중 농도인 Q_a [Bq/m³]가 사용되며, 지표면 침적에 의한 피폭의 경우는 지표면의 농도인 Q_g [Bq/m²]가 사용된다. 또한, 내부피폭의 경우는 방사능량인 Q [Bq]가 사용된다.

위 두 식은 방사선원과 신체장기 사이에 차폐체가 없는 경우이며, 차

폐체가 존재하는 경우에는 차폐계수 (shielding factor) 을 고려해 주어야 한다. 즉,

$$\dot{H}(p,k,i,r,t) = S_{p,i} \times R_{p,k,i} \times Q(p,i,r,t)$$

여기서, $S_{p,i}$ = 경로 p 에 존재하는 차폐체에 의한 차폐계수

⑤ 피폭선량 평가 방법론

㉞ 외부 피폭선량 평가법

전술한 바와 같이, 핵종이 인체 외부에서 붕괴하여 인체 내부의 조직 k 에 영향을 미치는 경우에는 인체 외부에서의 핵종별 농도 분포, 핵종과 인체와의 차폐체, 핵종의 인체 투과 정도, 인체의 노출 시간 등을 고려하여야 한다. 일반적으로 핵종의 3차원 분포를 고려하여 핵종의 농도를 $Q_{a,i}(x,y,z,t)$ 로 표현하는 경우 시간 t 에서 인체외부에 분포하는 핵종 i 가 조직 k 에 미치는 흡수선량률은 다음 식과 같이 정의된다.

$$\dot{D}_{k,i}(t) = \int \int \int S_{k,i}(x,y,z,t) \cdot R_{k,i}(x,y,z) \cdot Q_{a,i}(x,y,z,t) dx dy dz$$

여기서, $R_{k,i}(x,y,z)$: (x,y,z) 에 위치한 핵종 i 의 인체조직 t 에 대한 선량을 환산인자 [$Sv \text{ m}^3/\text{Bq sec}$]

$S_{k,i}(x,y,z,t)$: (x,y,z) 에 위치한 핵종 i 의 방사선이 인체조직 k 에 피폭되는 과정에서 시간 t 에 존재하는 모든 차폐체에 의한 차폐계수

일반적으로, 감마선의 경우에는 공기에 의한 차폐는 무시될 수 있으며 산란 감마선에 의한 증대 계수를 고려하여야 한다. 또한, 인체 외부의 방사성 핵종의 분포가 시간 τ 동안 불변하고 핵종의 분포 범위가 외부 차폐체의 크기에 비해 매우 광범위하다면, 시간 τ 동안 받는 총 피폭선량은 다음 식과 같이 정의될 수 있다.

$$D_{k,i}(\tau) = \tau \times S_{k,i} \times \int \int \int R_{k,i}(x,y,z) \times Q_i(x,y,z) dx dy dz$$

여기서, τ : 피폭자와의 방사능에 대한 노출시간 [Sec]

$S_{k,i}$: 시간 τ 동안의 평균 차폐계수

$D_{k,i}(\tau)$: 시간 τ 동안 받는 흡수선량 [Gy].

엄밀한 의미에서 $D_{k,i}(\tau)$ 는 등가선량 (equivalent dose)이지만, 외부방사선의 경우에는 감마나 베타선만 고려하므로 흡수선량은 등가선량과 같은 크기의 값을 갖는다. 감마선의 경우 외부차폐계수는 (i)격자로부터 피폭자를 향해 방출된 감마선의 공기층과의 흡수 및 산란에 의한 차폐, (ii) 격자로부터 타 방향으로 방출된 감마선이 공기와의 충돌로 인하여 산란된 후 피폭자에 도달하게 되는 증대현상 (build-up effect), (iii)건물이나 자동차와 같은 외부 차폐체에 의한 차폐 등의 영향에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$S_{k,i}(x,y,z,t) = S_{k,i}(t) \times B(\mu, \mu_a, r) \times \exp[-\mu \times r]$$

여기서, $S_{k,i}(t)$: 방사성 핵종과 피폭자 사이의 차폐체에 의한 차폐계수

r : 방사성 핵종과 피폭자와의 거리 [m]

$B(\mu, \mu_a, \gamma)$: 방사성 핵종과 피폭자 사이의 공기에 의한 증대 계수.

일반적으로 위 식을 적용할 때 공기에 의한 차폐나 증대는 무시한다.

㉔ 내부 피폭선량 평가법

방사성 핵종이 인체 내에 흡입되는 경로는 공기의 흡입에 의한 경우와 식수 또는 음식물의 섭취에 의한 경우로 나눌 수 있다. 인체 내에 흡수된 핵종은 호흡계나 순환계를 통해 여러 조직이나 장기로 분배되거나 배설되는데, 이는 입자의 크기나, 생화학적 성질 그리고 피폭자의 건강 정도나 개인적 체질 등에 따라 다르므로 정확한 평가는 매우 어려운 실정이다. 따

라서, 일반적으로 체내 피폭의 평가 시에는 통계적인 표준 성인의 모델과 방사 생물학적으로 주요한 몇 개의 장기에 대해 동적 모델이나 구간모델로써 계산한다. 반감기가 극히 짧은 몇몇의 핵종을 제외하고는 장기에 흡수되는 시간은 피폭시간에 비해 비교적 빠른 편이므로 핵종의 흡입과 동시에 장기에 배분된다고 가정할 수 있다. 본 연구에서 적용되는 주민 영향평가 코드의 내부 피폭 선량평가에서의 핵종별, 신체 장기별 흡수선량 및 전 생애 흡수선량 평가를 위한 기본적인 접근법은 아래에 요약하는 바와 같다.

핵종 i 의 시간 t 에서의 총 흡수율이 $K_{n,i}(t)$ 라 하고 여기서 $r_{n,i}$ 분율의 핵종이 장기 n 에 흡수되는 경우, 신체 장기에 누적되는 핵종별 방사능 누적율은 다음 식으로 정의된다.

$$K_{n,i}(t) = r_{n,i} \times K_i(t)$$

여기서, $K_i(t)$: 피폭자가 흡수하는 핵종 i 의 총 방사능 흡수율 [Bq/sec]

$K_{n,i}(t)$: 장기 n 에 누적되는 핵종 i 의 방사능 누적률 [Bq/sec]

$r_{n,i}(t)$: 장기 n 에 누적되는 핵종 i 의 분율

일반적으로 핵종의 흡수가 지속적으로 일어나는 경우에는 시간에 따른 흡수율을 고려하여 아래와 같이 계산한다.

$$\frac{dQ_{n,i}(t)}{dt} = K_{n,i}(t) - \lambda_{n,i} \times Q_{n,i}(t)$$

여기서, $Q_{n,i}(t)$: 시간 t 에서의 조직 n 에 집적된 핵종 i 의 방사능량 [Bq]

$\lambda_{n,i}(t)$: 조직 n 에서의 핵종 i 의 유효붕괴상수 [1/sec] 이다.

위 식에서의 유효붕괴상수는 다음 식에서 구할 수 있다.

$$\lambda_{n,i} = \lambda_i + \lambda_{n,b,i}$$

여기서, λ_i : 핵종 i 의 물리적 붕괴상수 [1/sec]

$\lambda_{n,b,i}$: 조직 n 에서의 핵종 i 의 생물학적 붕괴상수 [1/sec].

방사성 핵종의 흡수가 단지 시간 T 동안만 발생하는 경우에는 다음 식의 방법에 의해 시간 $t > T$ 에서의 장기에 누적된 방사능량을 계산한다.

$$Q_{n,i}(t) = \exp[-\lambda_{n,i}(T+t)] \times \int_0^T K_{n,i}(t') \times \exp(\lambda_{n,i} t') dt'$$

여기서 T는 방사성 물질을 흡수한 시간 [sec]이다.

일반적으로, 원자력 시설에서의 사고로 인한 흡입을 평가하는 경우에는 방사능 구름이 진행되는 동안의 일시적 흡입과 식품섭취로 인한 장기간 흡입을 모두 고려하여야 한다. α 와 같은 중하전입자는 조직 내에서 비행거리가 짧기 때문에 방사능 붕괴시 핵종이 누적된 장기에만 피폭을 주지만, 고에너지 베타나 감마선과 같은 경우에는 다른 장기에도 피폭을 줄 수 있다. 따라서, 인체의 여러 장기에 분포한 특정 핵종 i 가 특정 장기 k 에 미치는 흡수선량을 및 누적된 흡수선량을 계산할 때는 인체 내의 모든 장기로부터의 영향을 고려하여야 한다. 인체 내에 분포된 핵종이 조직 k 에 주는 흡수 선량률은 다음과 같이 평가할 수 있다.

$$\dot{D}_{k,i}(t) = \sum_n R_{k,n,i} \times Q_{n,i}(t) = Q_i \times \sum_n R_{k,n,i} \times r_{n,i} \times \exp(-\lambda_{n,i} \times t)$$

여기서 $R_{k,n,i}$ 는 조직 n 에 누적된 핵종 i 의, 조직 k 에 미치는 흡수선량을 환산인자 [Sv/Bq-sec]이다. 시간 τ 동안 방사선 붕괴로 인한 신체 조직 k 의 누적 흡수선량은 다음의 식으로 계산하며,

$$D_{k,i}(\tau) = \int_0^\tau \dot{D}_{k,i}(t) dt = Q_i \times R_{k,i}$$

여기서 $R_{k,i}$ 는 핵종 i 의 단위 농도 흡수시 조직 k 에 미치는 흡수선량을 환산인자 [Sv/Bq]이며 다음과 같이 계산된다.

$$R_{k,i} \equiv \sum_n R_{k,n,i} \times r_{n,i} \times \frac{[1 - \exp(-\lambda_{n,i} \times \tau)]}{\lambda_{n,i}}$$

여기서, τ 는 방사선 피폭의 계산 시점으로, 일시적 피폭으로 인한 전생애 피폭 선량을 계산하기 위해서는 인간의 평균 수명을 70으로 가정하며, τ 는 70에서 방사성 물질의 흡입시점의 피폭자의 나이를 감하면 된다.

3. 결과 요약

본 연구의 목적은 국내에서 적용 가능한 후행핵연료주기 전략을 대상으로 각각의 후보전략들이 가지는 환경친화성을 평가하는 것이다. 당해연도에는 이러한 환경친화성을 정량적으로 평가할 수 있는 방법론 설정에 중점을 두었다. 본 연구의 주요 결과를 요약하면 다음과 같다.

첫째, 그 동안 이루어진 관련 연구와 세계 주요국의 후행핵연료주기 현황을 종합 검토한 결과, 국내에서 적용 가능한 후행핵연료주기 시나리오로 '직접처분연료주기', '경·중수로연계주기', '재활용연료주기' 시나리오가 선정되었다.

둘째, 선정된 시나리오를 평가할 수 있는 환경친화성 인자로는 시나리오별로 요구되는 핵주기시설의 건설, 정상운전 및 사고시 예상되는 방사선적 영향 및 비방사선적 영향, 부지 사용면적을 선정한 후 이를 정량적으로 평가할 수 있는 방법을 제시하였다.

여기서 방사선적 영향은 후행핵연료주기 각 단위 공정 폐기물의 처리 및 수송단계에서 고려되는 방사성 핵종 누출량과 일반인의 방사선 피폭선량, 이로인해 예상되는 암발생과 유전적 장애 정도를 보여주며 비방사선적 영향은 방사선 피폭과는 무관하게 발생하는 사망이나 재해를 보여준다. 부지사용면적은 후행핵연료주기 시설이 임의의 부지내에 들어서게 될 경우 사용되는 토지의 면적을 나타낸 것이다.

본 연구의 결과로 국내에 적용 가능한 후행핵연료주기 후보전략의 선정과 환경친화성을 정량적으로 평가할 수 있는 방법론이 설정되었다. 또한 핵연료주기의 평가에서 정치·사회적 영향의 중요성을 확인하고 이를 정

량화할 방법론이 탐색되었다.

여 백

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

제 1 절 유기성폐기물 분해처리 기술

1. 목표 달성도

국내에서 독창적으로 개발하고 있는 경중수로연계 핵연료주기, SF 차세대 저장 등 사용후핵연료 건식처리 시 hot cell에서 발생하는 주요 폐기물은 사용후핵연료 분말 등으로 오염된 알파폐기물 (PVC, 장갑, 의류, HEPA 필터 등)이며, 이것을 취급 및 처리가 용이한 액체폐기물로 변환하여 처리하는 Silver II 분해처리 공정을 유기성 알파폐기물 처리기술로 개발하는데 있어서 분해 전처리 및 분해처리에 대한 단위기술별 시험을 통해 최적의 세부기술 방식을 확립함으로써 계획된 목표를 달성하였다.

유기성 고체폐기물의 전처리 방식으로 유기물의 분쇄 등을 통한 반응표면적의 증가, 고체폐기물의 화학적 용해 후 분해 및 플라스틱류와 같은 소수성 물질에 친수기를 도입함에 의한 친수성 물질로의 전환을 통해 silver II 공정의 분해 및 전류효율을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

또한 Ag(II)를 사용하는 전기화학적 매개산화에 의한 유기성 알파폐기물 분해처리 시험을 수행하여 종이 Wipes, PP 방호복, PE 장갑 및 Latex 고무장갑 등의 분해성능을 평가하였으며, 이를 통해 전기화학적 산화분해 공정 조업조건으로 최적의 전류밀도, 질산농도 및 온도 범위 등을 결정하였다.

전기화학적 매개산화 분해 시 산화제인 질산용액 내의 Ag(I)/Ag(II) 금속이온쌍의 산화환원 특성 자료로부터 분해공정의 주요 인자인 한계전류 밀도에 대한 정보를 얻을 수 있었다.

2. 대외 기여도

TRU/FP폐기물 재활용 및 고체감용 기술의 개념은 사용가능한 물질(오염장비 및 화학제)은 재생 및 재활용하여 폐기물 발생을 최소화하는 기술,

심층처분대상 폐기물의 양을 줄이기 위한 표면제염 및 선택적 핵종 제거 기술, 폐기물 특성별 최적공정의 선정으로 처분대상 폐기물의 양을 줄이기 위한 감용기술의 복합적인 단위공정으로 구성되는 독창적인 기술로써, 제안된 각 단위공정에 대해 실험장치를 제작/설치하고 유기성 알파폐기물 분해 및 분해화학제 재생에 관한 모의 실험을 통한 성능 평가를 수행하여 기술의 타당성을 검증함으로써, 핵연료주기 TRU/FP폐기물 감용 및 재활용 기술의 기반을 구축하였다.

유기성 알파폐기물의 전처리 방식으로 물리적 방법과 화학적 방법이 제안되었으며, 이를 통해 유기성 고체폐기물의 종류별 전처리 방식을 결정하는 수단을 제공함과 동시에 작업 시 분해처리가 용이한 물질을 기본적으로 사용하는 방안을 제시함으로써 폐기물 관리를 용이하게 할 수 있을 뿐만 아니라 사용후핵연료 건식 재활용 시 폐기물의 많은 부분을 차지하는 알파입자로 오염된 유기성 고체폐기물 종류별로 전기화학적 산화분해에 대한 최적 조건을 확립함으로써 관리가 비교적 까다로운 고방사성 알파오염 폐기물의 저감화 및 장기적인 처분 안전성 증대에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

제 2 절 방사성 금속폐기물 재활용기술

1. 당해년도 목표

방사성 금속폐기물을 재활용하기 위해서 금속표면에 오염된 방사능을 제거하는 표면제염 단위공정을 개발하고 재활용 전/후처리의 기본기술을 확보함.

2. 목표 달성도

방사성 금속폐기물을 재활용하기 위한 표면제염 공정으로 제염폐기물을 재생하는 개념의 중성전해질을 이용한 전해제염 공정을 개발하였고, 화학제염 공정 및 연마제염의 특성을 규명하였고 실제 방사성 시편을 이용하

여 재활용 수준까지 방사능을 제거할 수 있음을 확인하였고 방사성 금속 폐기물을 표면 제염한 후 절대 잔류 방사능을 측정할 수 있는 방법론을 파악함으로써 당초 계획된 목표이상의 성과를 달성하였다고 사료된다.

또한 위탁용역을 통하여 제염 후 발생하는 2차 폐기물을 재생하기 위한 복합흡착 소재를 개발하여 당초의 목표를 충분히 달성하였다.

3. 대외 기여도

원자력 시설에서 발생하는 폐기물 중에서 방사성 금속폐기물은 감용 처리가 어렵고 지하처분 시 부식에 의한 수소가스의 발생 등 처분관리가 곤란한 폐기물로 알려져 있다. 방사성 금속폐기물을 재활용하는 기술을 확보할 경우 환경 방출 억제에 의한 위해도의 최소화와 자원재활용에 따른 처분 비용 감축 및 수입 대체 효과가 있어 경제적 이득도 수반될 수 있을 것이다.

제 3 절 핵연료주기 고체폐기물 감용기술

1. 목표 달성도

국내 핵연료주기 고체폐기물의 감용기술 개발과 관련하여 가장 먼저 수행된 업무는 현재 한국원자력연구소에서 수행되고 있는 핵연료주기 관련 연구로부터 발생하는 방사성폐기물을 종류별로 분류하고, 이에 대한 개략적인 특성을 파악한 다음, 각각의 특성별로 분류된 폐기물에 대해 적용할 수 있는 처리 공정 개념도를 제시하였다. 이를 통하여 핵연료주기 폐기물 전반에 걸친 개괄적 특성과 적용 가능한 처리 공정 특성을 분석하여 향후 연구개발 방향을 제시하고자 하였다. 이는 연구개발 목표 달성을 위해 가장 기반이 될 수 있는 기초적 입력 자료이며, 연구개발 업무에 있어 가장 선행되어야 할 의미 있는 작업의 하나이다.

본 연구는 국내 핵연료주기 관련 시설 및 공정으로부터 발생하는 고체 방사성폐기물의 최적 감용 기술 방안을 도출하는 것이 연구개발 목표이다. 이와 같은 연구개발 목표의 달성을 통하여 현재 연구소 내에서 수행되고

있는 핵연료주기 연구개발과 관련된 고체폐기물의 처리 및 향후 대형 핵연료주기 시설의 운영에 의해 발생될 것으로 생각되는 다량의 알파 오염 고체폐기물의 최적 감용 처리 방안을 제시하고자 위에서 분석된 국내 핵연료주기로부터 발생되는 방사성 고체폐기물에 대한 최적 감용 공정에 대한 사전 개념 설계의 일환으로 대상 폐기물 별로 최적 감용 처리 공정 방안을 제시하였다.

초우라늄 원소 및 핵분열생성물로 오염된 고체폐기물의 전처리 기술을 개발할 목적으로 사용후핵연료 피복관을 대상으로 제염 실증 실험을 수행하였다. 제염 방법으로는 기존의 질산 공정과 난용성 초우라늄 고체 물질을 용해시키는데 사용해 왔던 질산-Ag(II) 공정을 선정하여, 각각의 제염 효율을 평가하였다. 핵연료주기 고체폐기물 중 가장 많은 부피를 차지하며, 중준위급 이상의 방사능을 방출하는 폐기물로서 그 취급 및 처리에 상당한 주의를 요하는 사용후핵연료 피복관의 제염을 통하여 방사능 저감화 및 이에 따른 재활용 가능성을 제시하였다. 사용후핵연료의 연소도 및 각 핵연료주기 공정별 특성에 따른 관련 연구를 통하여 충분한 기초 자료를 확보하고 전산 모사 등을 통한 다양한 분석 자료와 비교 분석하여 결론을 도출해야 할 것으로 생각되지만, 현재의 기초 실험 및 분석 자료로도 방사능 저감화 및 재활용 가능성은 충분히 제시하고 있다고 본다.

본 연구개발 업무가 실험실 규모의 연구개발 단계를 지나 실증 규모의 연구개발 단계에서는 반드시 핫셀 내에 공정을 설치하여 운용하여야 함으로 이에 대한 사전 기초 작업으로써 연구소의 기존 고화체 검사시설의 핫셀에 대한 이용 가능성을 설계 자료 분석 및 3 차원 작업 공간 전산 모사 방법을 이용하여 분석하였다. 이를 통하여 모듈화된 작업 공간 이용 방안을 제시하였으며, 이는 우리 나라에서는 한번도 시도된 바 없는 차폐 공간 이용 방안이다. 이와 같은 분석을 통하여 고체폐기물 감용 기술뿐만이 아니라 고방사성 물질 취급 공정에 있어 고가의 차폐 공간을 좀더 효율적으로 이용할 수 있는 방안을 제시하고 있다.

이와 같이 핵연료주기 고체폐기물에 대한 최적 감용 기술을 분석하고 공정 구성 대안을 제시하고, 향후 실증 규모의 공정 구성을 위한 기존 핫셀 이용 가능성 분석 및 작업 공간 분석 등을 실시하였으며, 이를 통하여 핵연료주기 고체폐기물 감용 기술개발을 통하여 제시하였던 일차적인 연구개발 목표를 충분히 달성하였다. 또한 사용후핵연료 피복관의 제염 실험을 통하여 피복관의 방사능을 저감시키는 연구 및 재활용 가능성에 대한 연구를 수행하여 핵연료주기 고체폐기물 중 중준위급 이상의 폐기물 가운데 가장 많은 부피를 차지하는 사용후핵연료의 관리 방안에 대한 기초 자료를 제시하였다.

2. 대외 기여도

이상의 연구개발 결과는 현 단계에서의 연구개발 계획 목표를 충분히 달성하고 있는 결과를 제시하고 있는 것으로 볼 수 있으며, 향후의 본격적인 관련 연구개발을 위한 기본 자료를 확보하였다. 연구개발의 초기 단계로서 상세한 기술적인 성과는 미흡할 수 있으나, 기술 현황 분석 및 이에 따른 최적 공정 대안 제시, 사용후핵연료 피복관의 방사능 저감화 및 재활용 가능성을 제시하는 구체적인 실험 자료 확보, 그리고 감용 공정의 실증 규모 연구개발을 위해 필요한 핫셀 공정화 기초 작업 등은 관련 분야 기술 발전 및 기초 기술 확보에 있어 기여하고 있다.

제 4 절 핵연료주기 환경친화성 평가연구

1. 목표 달성도

핵연료주기의 환경친화성을 평가하기 위한 인자들을 설정하였으며, 그 인자들을 정량화 할 수 있는 방법을 목표대로 달성하였고, 핵연료주기 폐기물의 잔류방사능 위해도를 평가할 수 있는 평가방법론과 평가모형을 목표대로 개발하였다.

2. 대외 기여도

핵연료주기의 환경친화성을 평가하기 위한 인자로 방사선적 영향뿐만 아니라 국민수용성, 핵비확산성, 잔류방사능 위험도 등을 선정된 것은 기존의 연구와 달리 핵연료주기를 포괄적으로 평가하기에 타당하며, 개발된 평가인자들의 정량화방법론은 전체 핵연료주기를 평가할 수 있는 모형의 개발에 매우 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

또한 핵연료주기 폐기물의 잔류방사능의 위험도 평가는 IAEA의 재활용 시나리오 및 ICRP-60 권고안 등을 고려하여 보다 세밀하게 분석되었으며, 향후 폐기물의 재활용을 위한 방사능 허용기준치 설정에 도움이 될 것으로 사료된다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 유기성폐기물 분해처리 기술

국내에서 독창적으로 개발하고 있는 경중수로연계 핵연료주기, SF 차세대 저장 등 사용후핵연료 건식처리 시 발생하는 사용후핵연료 분말 등으로 오염된 고준위알파폐기물 처리시설 설계, 건설 및 운영기술로 활용될 수 있다.

또한 이와 관련된 국내 기술의 첨단화를 통해 후행핵연료주기 기술자립에 기여하며, 유해한 산업폐기물 및 폭발성 물질의 분해처리에도 이용이 가능하다.

고준위 알파폐기물 분해처리기술의 적용으로 심층처분 대상 폐기물을 천층처분 가능 폐기물로 대부분 전환시킴과 동시에 폐기물의 부피를 대폭 줄임으로써 처분비용을 감축하고, 유해한 유기성 폐기물을 분해시켜 무기물화 함으로써 처분안전성을 증대시킬 수 있다.

제 2 절 방사성 금속폐기물 재활용 기술

방사성 금속폐기물을 재활용하기 위해서 자연 방사능 수준의 극저준위로 오염도를 낮추는 표면제염 기술은 국내 원자력 시설에서 발생하는 방사성 금속폐기물의 제염기술에 활용될 수 있다.

제염후 발생하는 2차 폐기물의 효과적인 처리여부가 금속폐기물 재활용성의 효율성에 크게 영향을 미치게 되므로, 제염폐기물을 재생 또는 환경에 안전한 형태로 고정화시킬 수 있는 첨단의 복합소재 개발을 통하여 최종의 환경 방출 폐기물량을 최소화하고 처분안전성을 높임으로써 환경 친화성을 제고할 수 있는 기회가 될 것으로 기대된다.

또한 방사성 폐기물을 재활용하기 위해서는 재활용성 평가가 절대적으로

필요하며, 극저준위 잔류 방사능의 계측기술 특성을 파악함으로써 향후 기술을 확보하는데 자료로 사용될 수 있을 것이다.

제 3 절 핵연료주기 고체폐기물 감용 기술

국내 핵연료주기로부터 발생되는 고체폐기물 관리를 위한 평가 작업으로부터 얻을 수 있었던 가장 핵심적인 결론은 국내 핵연료주기 관련 연구 개발 및 사업을 수행함에 있어 가장 먼저 수행되어야 할 사항으로 방사성 폐기물 분류 체계가 확립되어야 하며, 방사성폐기물의 처분과 관련된 정책적 결정이 선행되어야 한다는 것이다. 따라서, 고체폐기물 감용 기술 자체의 개발과 더불어, 폐기물 분류에 대한 체계의 정비 및 관련 기술의 개발이 조속히 병행되어야 한다.

핵연료주기 고체폐기물 관리에 있어 가장 시급한 문제는 고체 방사성폐기물에 대한 폐기물 분류 체계를 확보하는 것이다. 이러한 분류 시스템은 IAEA의 관련 기술 기준에 근거하여야 하고, 서술적이면서도, 정량적으로 폐기물 및 최종 처분 시설의 성격에 밀접히 관련된 분류가 되도록 해야 한다. 모든 폐기물 관리 방안에 대한 상세한 평가를 수행하여 종합적인 폐기물 관리 계획을 수립하여야 한다. 이 관리 계획에는 시설 운영 및 해체 활동과 관련된 모든 부류의 폐기물이 포함되어야 한다.

초우라늄 및 핵분열생성물로 오염된 사용후핵연료 피복관의 고감용 및 처분 안전성을 증진시키기 위한 전처리 기술로써 질산-Ag(II) 공정을 사용하기 위해서는 질산-Ag(II) 제염 공정의 적용 시간을 늘리는 등에 의하여 총 알파 방사능 및 감마 방사능을 현재 수준보다 훨씬 더 제거시킬 수 있는 연구가 앞으로 필요한 것으로 생각되며, 기초적으로는 알파 핵종을 분리하여 측정할 수 있는 방사화학적 분석의 지원은 물론 알파 오염 물질을 취급할 수 있는 시설의 확보가 뒤따라야 할 것이다.

핵연료주기 고체폐기물 감용 공정의 핫셀 공정화 연구개발에는 제일 먼

저 원격 취급에 전문성을 가진 과제와의 긴밀한 협조가 가장 필수적인 요소가 된다고 생각한다. 또한 고방사성 환경 하에서 운용되는 장치는 차폐 공간이라는 특수한 고가의 작업 공간에 설치되므로 설계 및 장치 제작 시 필요한 많은 고려 요소들을 포함하고 있다. 최소한의 작업 공간에 장치를 설치함으로써 방사능 오염 확산 등의 문제점을 최소화하고, 고방사능 환경 하에서의 장치의 내구성 문제, 효율적인 감용 공정 구성, 장치의 원격 제어/보수 등 많은 관련되는 추가 연구를 필요로 한다. 이와 같은 연구는 고체폐기물 감용 연구뿐만이 아닌 후행 핵연료주기 연구개발에 있어서는 대부분의 연구개발 업무와 관련되어 필수적인 사항이라 할 수 있다. 따라서, 이와 관련된 연구개발 결과는 곧바로 타 핵연료주기 연구개발 업무에 직접적으로 응용될 수 있다.

본 연구개발로부터 얻어진 여러 결과 중 일부는 핵연료주기 고체폐기물이란 연구 대상의 제한성 때문에 대외적으로, 특히 일반 산업적 이용에의 파급 효과는 제한적일 수밖에 없다. 하지만, 해외의 핵연료주기 관련 연구개발 및 상업적 이용이 활발한 국가의 예를 볼 때 핵연료주기 고체폐기물의 처리 관련 부분이 기술적인 부문은 물론 핵연료주기 자체의 경제성 자체에도 미치는 영향이 상당히 크므로 고체폐기물의 감용 기술에 대한 연구개발은 차제에라도 반드시 지속적인 수행이 필요하다고 생각된다.

제 4 절 핵연료주기 환경친화성 평가연구

에너지의 해외 의존도가 매우 높은 우리나라의 실정과 향후 지구환경 문제로 화석연료의 사용이 제약을 받게될 것을 감안해볼 때 원자력발전의 전략적 중요성은 더욱 커질 것으로 전망된다. 그러나 향후 원자력발전의 성패는 발전에 따라 생성될 수 밖에 없는 방사성물질의 처리와 처분을 어떻게 성공적으로 수행하는가에 달려있다. 사용후핵연료를 포함한 방사성폐기물의 처리는 원자력발전의 원활한 추진에 관건이 되는 문제이며 따라서

사용후핵연료의 처리문제는 단순히 경제적인 측면이 아닌 고준위방사성폐기물의 처리라는 환경문제의 시각에서 고려되어야 한다.

본 연구의 결과로 국내에 적용 가능한 후행핵연료주기 후보전략의 선정과 환경친화성을 정량적으로 평가할 수 있는 방법론이 설정되었다. 또한 핵연료주기의 평가에서 정치·사회적 영향의 중요성을 확인하고 이를 정량화할 방법론이 탐색되었다. 개발된 방법론은 다음과 같이 활용될 수 있을 것이다.

- 핵연료주기 환경친화성 평가를 위한 환경적 인자의 정량화
- 국내에서 발생하는 핵연료주기 폐기물의 재활용 및 재사용 시나리오 개발

이를 바탕으로 계속 연구가 진행된다면 다음과 같은 심도 있는 활용이 가능할 것이다.

- 환경친화성에 중점을 둔 핵연료주기 평가 및 전략 수립의 도구
- 핵연료주기 및 원자력 정책개발에 기초자료 제공
- 타 발전원과의 환경영향 비교
- 각종 산업시설 수용성의 비용화
- 국제사회에서 핵투명성 제고를 위한 핵비확산성 계수의 활용
- 핵종별 잔류방사능 위해도 평가 및 데이터베이스 구축을 통한 종합적인 재활용 위해도 평가시스템의 개발

제 6 장 참고문헌

- 2.1.1. D. F. Steele, D. Richardson, J. D. Campbell, D. R. Craig, and J. D. Quinn, "The low-temperature destruction of organic waste by electrochemical oxidation", *Trans IChemE*, 68, Part B, 115 (1990).
- 2.1.2. J. D. Dalton, T. L. Harris, and L. M. DeWitt, "Technical area status report for waste destruction and stabilization", DOE/MWIP-4 (1993).
- 2.1.3. D. F. Steele, "A novel approach to organic waste disposal", *Atom*, July, 393 (1989).
- 2.1.4. International Atomic Energy Agency, "Status of technology for volume reduction and treatment of low and intermediated level solid radioactive waste", Technical Report Series No. 360, IAEA, Vienna (1994).
- 2.1.5. L. Cecille and R. Simon, "The acid digestion process for radioactive waste", in *Proc. CEC seminar (New York)*, Harwood Academic Publ., New York (1983).
- 2.1.6. H. Wiczorek and B. Oser, "Development and active demonstration of acid digestion of plutonium-bearing waste", *Spectrum '86*, American Nuclear Society, Hinsdale, IL (1986).
- 2.1.7. H. J. H. Fenton, "Oxidation of tartaric acid in presence of iron", *J. Chem. Soc.*, 65, 899 (1894).
- 2.1.8. J. P. Wilks and N. S. Holt, "Wet oxidation of mixed organic and inorganic radioactive sludge wastes from a water reactor", *Waste Management*, 10, 197 (1990).
- 2.1.9. D. J. Holman, "Process options for treatment of organic-containing ILWs by wet oxidation", *Radioactive Waste Management*, BNES, London (1989).
- 2.1.10. N. E. Bibler and E. G. Orebauch, "Iron-catalyzed dissolution of polystyrene cation exchange resin in hydrogen peroxide", *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, 15(2), 136 (1976).
- 2.1.11. T. Ichihashi, A. Hasegawa, K. Unoki, T. Sato and H. Irie, "Oxidative decomposition of spent ion exchange resins using Fe(III) catalyzed hydrogen peroxide", *Nippon Atom Ind Group Ann. Rev.*, 81 (1982).

- 2.1.12. G. Hedin, "Wet oxidation and volume reduction of reactor waste", ENC '86 Transactions, ENC-4 Fourth Int. ENS/ANS Conf., Geneva, June 1-6, 4, 519 (1986).
- 2.1.13. W. H. Glaze and J. W. Kang, "Advanced oxidation process. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor", *Ind. Eng. Chem. res.*, 28, 1573 (1989).
- 2.1.14. D. W. Sundstrom, H. E. Klei, T. A. Nalette, D. J. Reidy, and B. A. Weir, "Destruction of halogenated aliphatics by ultraviolet catalyzed oxidation with hydrogen peroxide", *Hazardous Waste & Hazard Mater.*, 3, 101 (1986).
- 2.1.15. D. W. Sundstrom, B. A. Weir, and K. A. Redig, "Destruction of mixtures of aromatic pollutants by UV light catalyzed oxidation with hydrogen peroxide, in (Eds.)D. W. Tender, and F. C. Pohland, *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management: Chapter 5*. ACS Symposium Series, 422, 67 (1990).
- 2.1.16. B. A. Weir, D. W. Sundstrom, and H. E. Klei, "Destruction of benzene by ultraviolet catalyzed oxidation with hydrogen peroxide", *Hazardous Waste & Hazard Mater.*, 4, 165 (1987).
- 2.1.17. R. F. Buhler, J. Staehelin, and J. Hoigne, "Ozonation decomposition in water studied by pulse radiolysis", *J. Phys. Chem.*, 80, 2560 (1984).
- 2.1.18. L. Formi, D. Bahnemann, and E. J. Hart, "Mechanism of the hydroxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution", *J. Phys. Chem.*, 86, 255 (1982).
- 2.1.19. K. Sehested, J. Holeman, and E. J. Hart, "Ultraviolet spectrum and decay of the ozonide ion radical, O_3^- in strong alkaline solutions", *J. Phys. Chem.*, 86, 2066 (1982).
- 2.1.20. T. Kawai and T. Sakata, "Photocatalytic decomposition of gaseous water over TiO_2 and TiO_2-RuO_2 surface", *Chem. Phys. Letter*, 72(1), 87 (1980).
- 2.1.21. R. L. Stevens, "RAYOX-A second generation enhanced oxidation process for the destruction of waterborne contaminants", paper presented at Waste Management, 36th Ontario Conf., Toronto (1989).
- 2.1.22. T. Bramlette, et al., "Destruction of DOE/DP surrogate wastes with supercritical water oxidation technology", Rep. SAND-90-8229, Sandia

National Labs., Livermore, CA (1990).

- 2.1.23. L. A. Bray, J. L. Ryan, and E. J. Wheelwright, PNL-5657 (1985).
- 2.1.24. J. Bourges, C. Madic, G. Koehly, and M. Lecomte, *J. Les Common Metals*, 122, 303 (1986).
- 2.1.25. H. N. Po, J. H. Swinehart, and T. L. Allen, The kinetics and mechanism of the oxidation of water by silver(II) in concentrated nitric acid solution, *Inorg. Chem.*, 7(2), 244 (1968).
- 2.1.26. R. R. Rao, S. B. Milliken, S. L. Robinson and C. K. Mann, *Anal. Chem.*, 42, 1076 (1970).
- 2.1.27. D. F. Steele, J. P. Wilks, and W. Batey, "The electrochemical destruction of waste reprocessing solvent and ion exchange resins", RMCS-Cranfield Conference (1991).
- 2.1.28. A. C. Almon and B. R. Buchanan, "Electrochemical oxidation of organic waste", WSRC-MS-90-263, 1990
- 2.1.29. J. C. Farmer, R. G. Hickman, F. T. Wang, P. R. Lewis, and L. J. Summers, "Initial study of the complete mediated electrochemical oxidation of ethylene glycol", UCRL-LR-106479 (1991).
- 2.1.30. J. C. Farmer, F. T. Wang, P. R. Lewis, and L. J. Summers, "Destruction of chlorinated organics by cobalt(III)-mediated electrochemical oxidation", *J. electrochem. Soc.*, 139(11), 3025 (1992).
- 2.1.31. Z. Chiba, B. Schumacher, P. Lewis, and L. Murguia, "Mediated electrochemical oxidation as an alternative to incineration for mixed wastes", UCRL-JC-119133 (1995).
- 2.1.32. J. Bringmann, K. Ebert, U. Galla, and H. Schmieder, "Electrochemical mediators for total oxidation of chlorinated hydrocarbons: Formation kinetics of Ag(II), Co(III), and Ce(IV)", *J. Appl. Electrochem.*, 25, 846 (1995).
- 2.1.33. U. Leffrang, K. Ebert, K. Flory, U. Galla, and H. Schmieder, *Separation Science and Technology*, 30, 1883 (1995).
- 2.1.34. A. Lehmani, P. Turq, and J.-P. Simonin, "Oxidation kinetics of water and organic compounds by silver(II) using a potentiometric method", *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1861 (1996).

- 2.1.35. M. Morita, T. Masatani, and Y. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 2747 (1993).
- 2.1.36. W. Z. Oh, et al., "Decontamination and decommissioning technology development (I) -Regenerative LOMI decontamination technology development-", KAERI-NEMAC/RR-162/95 (1995).
- 2.1.37. W. K. Choi, et al., "Destruction of cellulose by mediated electrochemical oxidation", *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 21(3), 423 (1999).
- 2.1.38. W. K. Choi, et al., "Mediated electrochemical oxidation of organic solid wastes (I) -Destruction of latex by electrogenerative Ag(II)-", *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, 15(5), 524 (1998).
- 2.1.39. W. K. Choi, et al., "Mediated electrochemical oxidation of organic solid wastes (I) -Destruction of plastics by electrogenerative Ag(II)-", *J. Korea Solid Wastes Eng. Soc.*, 15(5), 534 (1998).
- 2.1.40. W. K. Choi, et al., "Recovery of silver and nitric acid in the liquid waste resulted from the mediated electrochemical oxidation process", *J. Korean Inst. Resources Recycling*, 7(3), 17 (1998).
- 2.2.2.1. D. R. Diercks, "Chemical Decontamination and Chemical Cleaning of LWR Components and Possible Interactions with Metallurgical Aging Effects." NUREG/CR-5180 (1988).
- 2.2.2.2. E. Dettleux, et al., "Experience Gained with the Decontamination of a shut-down Reprocessing Plant." *Int. Symposium on the Decommissioning of Nuclear Facilities*, Vinna, November 13-17, 1978 (1978).
- 2.2.2.3. R. A. Meigs, "Use of Foam Chemical for Decontamination", *Proc. of the Int. Decommissioning Symposium*. Pittsburgh, Pennsylvania, October 4-8, 1987 (1987).
- 2.2.2.4. B. Guthrie, "Foam Decontamination Technology Can Reduce Cleaning of LWR Components and Possible Interactions with Metallurgical Aging Effects." NUREG/CR-5180 (1988).
- 2.2.2.5. C. Courtois, "Decontamination Techniques for Disantling." *Policies for Nuclear Facilities. Proc. of an International Seminar*, Paris, October 2-4, 1991, OECD/NEA(1991).
- 2.2.2.6. M. Lasch et al., "Estimation of Radioactive Waste Quantities

- Arising during Decommissioning", Decommissioning of Nuclear Power Plants: Proceedings of a European Conference, Luxembourg, 22-24, May (1984).
- 2.2.2.7. Brunel, G. et al., "New Decontamination Techniques: Chemical Gels, Electropolishing and Abrasives", EUR-13497 (1991).
- 2.2.2.8. P. Saurin et al., "French Experience with Electropolishing", Proceedings of 1991 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Apr. 22-25, Fukui City, Japan, p754-759 (1991).
- 2.2.2.9. P. Saurin et al., "French Experience with Electropolishing", International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 5, Vol.2, Bournemouth, UK Oct. 23-27, p23-28 (1989).
- 2.2.2.10. Y. M. Beissiere et al., "Decontamination Processes Applied during Dampierre-1 Steam Generators Replacement", Proceedings of 1991 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, Apr. 22-25, Fukui City, Japan, p190-195 (1991).
- 2.2.2.11. Allen, R.P. et al., "Conversion of Transuranic Waste to Low Level Waste by Decontamination: A Technical and Economic Evaluation", PNL-5315 (1984).
- 2.2.2.12. Allen, R. P., "Electropolishing Applications in the Nuclear Industry", PNL-SA-13708 (1986).
- 2.2.2.13. Arrowsmith, H.W. et al., "New Decontamination Techniques for Exposure Reduction", PNL-SA-7279 (1978).
- 2.2.2.14. Turner, A. D. et al., "Development of Remote Electrochemical Decontamination for Hot Cell Applications. Annual Progress Report 1988", AERE-G-5004 (1989).
- 2.2.2.15. Turner, A. D. et al., "Development of Remote Electrochemical Decontamination for Hot Cell Applications", EUR-14192 (1993).
- 2.2.2.16. K. Westerberg and T. Waltersten, "Eldecon Electro- chemical 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).
- 2.2.2.17. "Cleaning Up with ELDECON (Electrochemical Decontamination)", Nuclear Engineering International, Vol.34 (420), p37-38,

July (1989).

- 2.2.2.18. Benavides, E., "Development and Assessment of Two Decontamination Processes: Closed Electropolishing System for Decontamination of Underwater Surfaces-Vibratory Decontamination with Abrasives", EUR-14524 (1992).
- 2.2.2.19. Gardner, H.R., et al., "Evaluation of Non-Chemical Decontamination Techniques for Use on Reactor Coolant Systems", EPRI NP-2629 (1982).
- 2.2.2.20. Ayres, J.A.(Ed.), "Decontamination of Nuclear Reactors and Equipment", Ronald Press, New York (1970).
- 2.2.2.21. Halaris, V.A. and Bortz, S.A., "High Pressure Water Jet Application in Radioactivity Contaminated Facilities", Proc. Workshop Seattle (1980).
- 2.2.2.22.. Mis, F. and Vort, R., "Liquid Abrasive Decontamination is Versatile, Safe and Effective", Power (Oct. 1983).
- 2.2.2.23. L. K. Fetrow and R. P. Allen, "Sectioning of Contaminated Components for Decontamination by Vibratory Finishing and Electropolishing", PNL-3943, September 1981.
- 2.2.2.24. McCoy, M.W. et al., "Evaluation of Vibratory Finishing Process for Decontamination of Uranium Contaminated Solid Waste to Releasable Levels", Proc. ANS Decontamination Topical Meeting (1982).
- 2.2.2.25. Cyckle, R. A., "Ultrasonic Cleaning in Metal Finishing", Guidebook Issue(Maria, J., Ed.), Metals and Plastics Publication, Inc., Hackensack, New Jersey (1980).
- 2.2.2.26. Esposito, M.P., et al., "Guide for Decommissioning Buildings, Structures, and Equipment at Superfund Sites." EPA/600/2-85/028. Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, Office of Research and DEvelopment. EPA.
- 2.2.2.27. EPRI, "New Decontamination Technique Utilizes a Self Stripping Copolymer." RP 1544-13(1985).
- 2.2.2.28. Wood, C. J. et al., "Decontamination." In Radioactive Waste Technology. Eds.(1992).
- 2.2.2.29. A. glassner, The Thermochemical Properties of the Oxides, Fluorides, and Chlorides to 2500 C, ANL-5750 (1957).

- 2.2.2.30. P. B. Klewin, et al., Remelting may permit reclaiming uranium contaminated scrap, *Nucleonics*, p94 (1965).
- 2.2.2.31. P. Guetat, "Fusion wastes: technical and radiological aspects. Consequences for NET and FTGR waste management", presented at IAEA Technical Committee Meeting on the Safety of Fusion Reactors, 3-7 Nov. 1986, Culham (1986).
- 2.2.2.32. B. Huder, "Nuclear science and technology: the community's research and development programme on decommissioning of nuclear installations", EUR-10740 (1986).
- 2.2.2.33. E. V. Mobley, Preliminary safety analysis report for the decontamination and decommissioning of the ARVES NAK. EGG-WM-7802, Idaho Falls (USA) (1987).
- 2.2.2.34. M. Sappok, et al., "Experience gained with the melting of β/γ radioactive scrap", EUR-14363, p167(1992).
- 2.2.2.35. M. Sappok, et al., "Melting of radioactive metal scrap from nuclear installations", Proc. of an International Conf. held in Brussels, Belgium, 24-27 October 1989, p 482.
- 2.2.2.36. Commission of the European Communities, "Melting of α -contaminated steel scrap at industrial scale", EUR-14498EN, 264 (1992).
- 2.2.2.37. A. Thoma, et al., "First results of the melting of radioactive waste in the EIRAM plant", Proc. of an International Conf. held in Brussels, Belgium, 24-27 October 1989, p 494.
- 2.2.2.38. S. Menon, et al., "Melting of low-level contaminated steel", Proc. of an International Conf. held in Brussels, Belgium, 24-27 October 1989, p 497.
- 2.2.2.39. M.T. Cross, "Conclusions of a study for the large-scale melting of radioactive steel scrap arising from the dismantling of nuclear installations", EUR-14363, p189 (1992).
- 2.2.2.40. D. S. Harvey, et al., "Melting of contaminated steel scrap from decommissioning", Proc. of an International Conf. held in Brussels, Belgium, 24-27 October 1989, p 473.
- 2.2.2.41. Commission of the European Communities, "Melting of ferritic steel arising from the dismantling of the G2/G3 reactors at Marcoule in a furnace installed at the dismantling site ",

EUR-14498EN, p259 (1992).

- 2.2.2.42. C. R. Gomer, et al., "Treatment of metal waste by melting" Proc. of European Conf. held in Luxembourg, 22-24 May 1984, p314.
- 2.2.2.43. E. W. Murbach, et al., "Decontamination of thorium-uranium alloys by nonconsumable electrode arc-melting", NAA-SR-1989 (1957).
- 2.2.2.44. R. E. Johnson, et al., "Decontamination of thorium-uranium alloys by consumable electrode arc-melting", NAA-SR-3590 (1959).
- 2.2.2.45. F. W. Dodge, et al., "Low decontamination processing of thorium-uranium alloy by induction drip melting", NAA-SR-3219 (1958).
- 2.2.2.46. K. Fujiki, "Decontamination and melting test for metal wastes in JPDR decommissioning project -Toward recycling of LLW-", Radioactive Waste Management 3, p 171 (1992).
- 2.2.3.1. Nancy N. Sauer and Barbara F. Smith, "Metal-Ion Recycle Technology for Metal Electroplating Waste Waters", LA-12532-MS(1993).
- 2.2.3.2. R. G. Gutman, et al., "Radioactivewaste: Advanced management methods for medium active liquid waste", Radioactive Waste Management, Vol. 1, CEC (1981).
- 2.2.3.3. IAEA, Chemical Treatment of Radioactive Wastes, Tech. Reports Series No. 89, IAEA, Vienna, p80 (1968).
- 2.2.3.4. T. Bucher, Die Behandlung radioaktiver Abwasser mittels chemischer Fallung Zentrifugierung im Kernkraftwerk Bezn, VGB Kraftwerkstechnik 61, Heft 8, p677 (1981).
- 2.2.3.5. K. Gompper, et al., Abtrennung von aktiniden und Spaltprodukten aus mittelaktiven Abfallosungen, karlsruhe GmbH, Rep. KFK-3301 (1982).
- 2.2.3.6. CEC, First Annul Progress Report of the European Community Programme, Harwood Academic Publishers for the CEC, Rep. EUR-7652 (1982).
- 2.2.3.7. CEC, Second Annul Progress Report of the European Community Programme, Harwood Academic Publishers for the CEC, Rep. EUR-8272 (1982).

- 2.2.3.8. A. Frumkin, Z. Physik 35, 792(1926).
- 2.2.3.9. B.B. Arnold, and G.W. Murphy, J. Phys. Chem., 65, 135(1961).
- 2.2.3.10. A.M. Johnson, A.W. Venolia, R.G. Wilbourne, and J. Newman, "Electrosorb Process for Desalting Water", Marquardt Co., Van Nuys, CA(1970).
- 2.2.3.11. A.M. Johnson, U.S. Pat. 3,515,664 (1970).
- 2.2.3.12. Y. Oren, and A. Soffer, J. Appl. Electrochem., 13, 473(1983).
- 2.2.3.13. K. Katsu, Nippon Electric Co., Ltd., Jpn. pat. 5,211,111 (1993).
- 2.2.3.14. Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Jpn. pat. 59,214,215 (1984).
- 2.2.3.15. J. Tabuchi, Y. Kibi, T.Saito, and A. Ochi, Abs. 41, p63, The Electrochemical Society Extended Abstracts, vol. 93-1, Honolulu, HI, May 16-21, 1993.
- 2.2.3.16. Mitsui Petroleum Ind., Jpn. pat. 3,141,629(1991).
- 2.2.3.17. S.T. Mayer, R.W. Pekala, and J.L. Kaschmitter, J. Electrochem. Soc.,140, 446(1993).
- 2.2.3.18. Y. Oren, and A.Soffer, Electrochimica Acta, 28 p1649(1983).
- 2.2.3.19. J. McGuire, C.F. Dwiggin, and P.S. Fedkiw, J. Appl. Electrochem., 15, 53(1985).
- 2.2.3.20. I. Tomizuka, T. Meguro. et al., J. Electrochem. Soc., 143, 159(1996).
- 2.2.3.21. J.C. Farmer, D.V. Fix et al., J. Electrochemical. Soc., 143, 159(1996).
- 2.2.3.22. K.W. Carley-Macauy, R.G. Gutman et al., "Radioactive Waste: Advanced management Methods for Medium Active Liquid Waste". Harwood Academic Pub. (1981).
- 2.2.3.23. I.S. Kirin, V.K. Veselov et al., Radiokhimya, 17, 482(1975).
- 2.2.3.24. R. Ko, "Electrodeposition of the Actinide Elements", HW-41025, January 1956.
- 2.2.3.25. R. Ko, "The Electrodeposition of Plutonium from Acid Solution", HW-32673, September 1954.

- 2.2.3.26. J. A. Porter, "Electrodeposition of Plutonium at a Mercury Cathode", DP-388, June 1959.
- 2.2.3.27. E. Avci, *Electrochim Acta*, 33(10), 1263 (1988).
- 2.2.3.28. E. Avci, *Sep. Sci. Tech.*, 24(3&4), 317 (1989).
- 2.2.3.29. K. Rajeshwar, J. G. Ibanez, and G. M. Swain, *J. Appl. Electrochem.*, 24, 1077(1994).
- 2.2.3.30. JAERI-M 92-133 (1993).
- 2.2.3.31. M. Matlosz and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 1850(1986).
- 2.2.3.32. J. MacNeil and D. E. McCoy, "Membrane Separation Technologies," in *Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal*, H. M. Freeman Ed., Chap. 6.9.1, McGraw-Hill, New York, Ny (1989).
- 2.2.3.33. P. P. Werschulz, "New Membrane Technology in the Metal Finishing Industry," *Proc. of the 7th Mid-Atlantic Industrial Waste Conf.*, June 23 (1985).
- 2.2.3.34. P. S. Cartwright, *Plat. Surf. Finish*, 72, 28 (1985).
- 2.2.3.35. M. C. Porter, *Chem. Eng. Progress*, 71, 55 (1975).
- 2.2.3.36. M. N. Sarbolouki, *Sep. Sci. Techn.*, 17, 381 (1982).
- 2.2.3.37. F. Kremer, "Recovery of Metals from Waste Streams," CONF- 8310238-1, October 1983.
- 2.2.3.38. W. Pusch and A. Walch, *Desalination*, 35, 5-20 (1980).
- 2.2.3.39. M. A. Mazid, *Sep. Sci. Techn.*, 23(14), 2191 (1988).
- 2.2.3.40. H. Strathmann, *ibid*, 20, 519 (1980).
- 2.2.3.41. J. F. Scamehorn, S. D. Christian, and R. T. Ellington, "Use of Micellar-Enhanced Ultrafiltration to Remove Multivalent Metal Ions from Aqueous Streams," in *Surfactant-Based Separation Processes*, J. F. Scamehorn and H. H. Harwell Eds., Chap. 2, Marcel Dekker Inc., New York, NY (1989).
- 2.2.3.42. M. Pardus, *Hazardous Waste Treatment*, 20, 236 (1988).

- 2.2.3.43. J. Klepac, D. L. Simmons, R. W. Taylor, J. F. Scamehorn and S. D. Cristian, *Sep. Sci. Techn.*, 26(2), 165 (1991).
- 2.2.3.44. C. Sarzanini, P. Masse, E. Mentasti, and A. Verdier, *Sep. Sci. Techn.*, 25(6), 729 (1990).
- 2.2.3.45. K. Kandor and R. S. Schechter, *Sep. Sci. techn.*, 25(1), 83 (1990).
- 2.2.3.46. K. L. Gering and J. F. Scamehorn, *Sep. Sci. Techn.*, 23(14), 2231 (1988).
- 2.2.3.47. F. A. Steward, T. E. Baker, and F. J. Resnick, *AES Annual Technical Conference Proceedings*, Detroit, MI, July 15-18, 1985.
- 2.2.3.48. L. E. Applegate, *Chem. Eng.*, 91(2), 64 (1984).
- 2.2.3.49. J. A. Del Debbio, "Removal of Trace Radionuclides and Chemical Contaminants from Waste Evaporator Condensates by Electrodialysis", WINCO-1045, 1986.
- 2.2.4.1. ICRP, "1977 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection", ICRP Publication 26, Pergamon Press, Oxford, UK (1977).
- 2.2.4.2. ICRP, "1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection", ICRP Publication 60, Pergamon Press, Oxford, UK (1990).
- 2.2.4.3. IAEA, "Principles for the Exemption of Radiation Sources and Practices from Regulatory Control, Safety Series No. 89, Vienna, Austria, (1988).
- 2.2.4.4. IAEA, "Application of Exemption Principles to the Recycle and Reuse of Materials from Nuclear Facilities." IAEA Draft Safety Guide, Safety Series No. 111-P-1.1, Vienna, Austria, (1992).
- 2.2.4.5. IAEA, "Recommended Clearance Levels for Radionuclides in Solid Materials: Application of Exemption Principles", IAEA Draft Safety Guide, Safety Series No. 111-G-1-5, Vienna, Austria, (1994).
- 2.2.4.6. OECD/NEA "Comprehensive Report of the Task Group on the Recycling, Reuse and Release of Materials from Nuclear Facilities", OECD/NEA (1996).
- 2.2.4.7. ICRP, "1979 Recommendations of the International Commission on

- Radiological Protection", ICRP Publication 30, Pergamon Press, Oxford, UK (1979).
- 2.2.4.8. CEC, "Radiation Protection Criteria for the Recycling of Materials from the Dismantling of Nuclear Installations, Radiation Protection No. 43, Luxembourg, Belgium (1988).
- 2.2.4.9. S. R. Adams, "Surface Contamination Criteria for Free Release." Proc. of the St. Michaels Workshop on Residual Radioactivity and Recycling Criteria, St. Michaels, Maryland, Sept. 27-28, 1989, EPA-520/1-90-013, p220 (1989).
- 2.3.1 원자력환경관리센터, 방사성폐기물관리 Guide Book (일본원자력산업회의), KAERI-NEMAC/TS-5/96, 한국원자력연구소 (1996)
- 2.3.2 D. Majumdar, et. al., Recycling of Nuclear Spent Fuel with AIROX Processing, DOE/ID-10423, Idaho National Engineering Laboratory (1992)
- 2.3.3 송기찬 등, 핵연료주기 고체폐기물 감용 기술개발 <KAERI-AEAT 국제 공동 연구>, KAERI/OT-362/97, 한국원자력연구소 (1997)
- 2.3.4 전관식 등, "OREOX 공정 배기체 중 세슘, 루테튬 포집 특성", Proceedings of DUPIC Fuel Workshop '97, 한국원자력연구소 (1997)
- 2.3.5 SCIENTECH, Inc., Conceptual Design and Cost Evaluation of the DUPIC Fuel Fabrication Facility Final Report, 한국원자력연구소 (1996)
- 2.3.6 전관식 등, 경·중수로 연계핵연료주기기술 개발-연계핵연료주기 방사성 폐기물 관리기술 개발, KAERI/TR-757/96, 한국원자력연구소 (1996)
- 2.3.7 이재설 등, 경·중수로 연계핵연료주기-제조시험시설엔지니어링 기술개발, KAERI/RR-1725/96, 한국원자력연구소 (1996)
- 2.3.8 박현수 등, 경·중수로 연계핵연료주기-제조시험시설엔지니어링 기술개발, KAERI/TR-777/96, 한국원자력연구소 (1996)
- 2.3.9 오원진 등, 방사성폐기물 처리 기반기술 개발-방사성폐기물 감용고화 기술개발 (I), KAERI-NEMAC/RR-159/95, 한국원자력연구소 (1995)
- 2.3.10 원자력연수원, 원자력법령집, 한국원자력연구소 (1988)
- 2.3.11 과학기술처, 원자력법 (1995)
- 2.3.12 원자력환경관리센터, 방사성폐기물관련 고시집, 한국원자력연구소 (1994)
- 2.3.13 International Atomic Energy Agency, Treatment of Low- and Intermediate-Level Liquid Radioactive Wastes, Technical Reports

- Series No. 236, IAEA (1984)
- 2.3.14 International Atomic Energy Agency, Status of Technology for Volume Reduction and Treatment of Low and Intermediate Level Solid Radioactive Waste, Technical Reports Series No. 360, IAEA (1994)
- 2.3.15 International Atomic Energy Agency, Management of Cladding Hulls and Fuel Hardware, Technical Reports Series No. 258, IAEA (1985)
- 2.3.16 International Atomic Energy Agency, Treatment of Low- and Intermediate-Level Solid Radioactive Wastes, Technical Reports Series No. 223, IAEA (1983)
- 2.3.17 International Atomic Energy Agency, Minimization of Radioactive Waste from Nuclear Power Plants and the Back End of the Nuclear Fuel Cycle, Technical Reports Series No. 377, IAEA (1995)
- 2.3.18 International Atomic Energy Agency, Treatment of Alpha Bearing Wastes, Technical Reports Series No. 287, IAEA (1988)
- 2.4.1. CEPN, Nuclear Fuel Cycle -Estimation of Physical Impacts and Monetary Valuation for Priority Pathways-, Dreicer, M. etal, 1995
- 2.4.2. IAEA, "Atmospheric Dispersion in Nuclear Power Plant Siting - A Safety Guide", IAEA Safety Series No. 50-SG-53, 1980.
- 2.4.3. ICRP, " Radionuclide Release into the Environment: Assessment of Doses to Man," ICRP Publication 29, Pergamon Press, 1978.
- 2.4.4. 김영평 등, "한국의 원자력 위험관리에 관한 체계적 연구: 원자력 위험과 기타 기술위험에 대한 한국인의 의식구조," 한국원자력연구소, KAERI/CM-041/93, 1994
- 2.4.5. Graham, J.D., & J.W. Vaupel, " Value of life: what difference does it make?," Risk Analysis, V.1, p.89-95 (1981)
- 2.4.6. Jones-Lee, M.W., The Value of Life and Safety, Amsterdam: North-Holland Pub. Co. (1982)
- 2.4.7. Jones-Lee, M.W., M. Hammerton, & R.R. Phillips, "The value of safety: Results from a national survey," Economic Journal, V.95, pp49-72 (1985)
- 2.4.8. M. Dreicer, "Estimation of Physical Impacts and Monetary Valuation for Priority Pathways," Report No. 234, CEPN, 1995.

- 2.4.9. Mulligan, P.J., "Willingness To Pay for Decreased Risk from Nuclear Plant Accidents," Working Paper No.43, Center for the Study of Environmental Policy, Pennsylvania State Univ. (1978)
- 2.4.10. 한국원자력연구소, "방사선방어 및 측정기술개발", KAERI/RR- 1328/93, 1994
- 3.1.1.1. J. P. Wilks and N. S. Holt, Wet oxidation of mixed organic and inorganic radioactive sludge wastes from a water reactor, *Waste Management*, 10, 197 (1990).
- 3.1.1.2. International Atomic Energy Agency, Advances in technologies for the treatment of low and intermediated level radioactive liquid wastes, Technical Report Series No. 370, IAEA, Vienna, pp.70~75 (1994).
- 3.1.1.3. M. Fleischmann, D. Pletcher, and A. Rafinski, The kinetics of the silver (I)/silver (II) couple at a platinum electrode in perchloric and nitric acids, *J. Appl. Electrochem.*, 1, 1 (1971).
- 3.1.1.4. D. F. Steele, D. Richardson, J. D. Campbell, D. R. Craig, and J. D. Quinn, The low-temperature destruction of organic waste by electrochemical oxidation, *Trans IChemE*, 68, Part B, 115 (1990).
- 3.1.1.5. D. F. Steele, J. P. Wilks, and W. Batey, The electrochemical destruction of waste processing solvent and ion exchange resins, *1992 Incineration Conference : Thermal treatment of radioactive hazardous, chemical, mixed and medical wastes*, Albuquerque, May 11-15 (1992).
- 3.1.1.6. A. C. Almon and B. R. Buchanan, Electrochemical oxidation of organic waste, *WSRC-MS-90-263* (1992).
- 3.1.1.7. Z. Chiba, P. R. Lewis, and R. W. Kahle, Mediated electrochemical oxidation treatment for Rocky Flats combustible low-level mixed waste, *UCRL-ID-112283* (1993).
- 3.1.1.8. Z. Chiba, Mediated electrochemical oxidation of mixed wastes, *UCRL-JC-112669* (1993).
- 3.1.1.9. Z. Chiba, B. Schumacher, P. Lewis, and L. Murguia, Mediated electrochemical oxidation as an alternative to incineration for mixed wastes, *UCRL-JC-119133* (1995).
- 3.1.1.10. J. C. Farmer, F. T. Wang, P. R. Lewis, and L. J. Summers,

- Destruction of chlorinated organics by cobalt(III)-mediated electrochemical oxidation, *J. Electrochem. Soc.*, **139**(11), 3025 (1992).
- 3.1.1.11. J. C. Farmer, F. T. Wang, P. R. Lewis, and L. J. Summers, Electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes: Oxidation of ethylene glycol by cobalt(III) and iron(III), *UCRL-JC-109134* (1991).
- 3.1.1.12. J. L. Cai and D. Pletcher, The catalysis of the anodic oxidation of chromium(III) to dichromate by Silver(I) in aqueous sulphuric acid", *J. Electroanal. Chem.*, **152**, 157 (1983).
- 3.1.1.13. Asim K. Das and Mahua Das, Kinetics and mechanism of ruthenium(III) catalyzed oxidation of ethanol by cerium(IV) in aqueous sulfuric acid media, *Int. J. Chem. Kinetics*, **27**, 7 (1995).
- 3.1.1.14. A. A. Noyes, D. De Vault, C. D. Coryell, and T. S. Deahl, Argentous Salts in Acid Solution III. Oxidation Potential of Argentous- Argentous Salts in Nitric Acid Solution", *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1326 (1937).
- 3.1.1.15. E. Mentasti, C. Baiocchi, and J. S. Coe, Mechanistic aspects of reactions involving Ag(II) as an oxidant, *Coord. Chem. Rev.*, **54**, 131 (1984).
- 3.1.1.16. H. N. Po, J. H. Swinehart, and T. L. Allen, The kinetics and mechanism of the oxidation of water by silver(II) in concentrated nitric acid solution, *Inorg. Chem.*, **7**(2), 244 (1968).
- 3.1.1.17. D. F. Steele, A noble approach to organic waste disposal", *Atom*, 393 (July 1989).
- 3.1.1.18. A. Lehmani, P. Turq, and J.-P. Simonin, Oxidation kinetics of water and organic compounds by silver(I) using a potentiometric method, *J. Electrochem. Soc.*, **143**(6), 1860 (1996).
- 3.1.1.19. J. C. Farmer, F. T. Wang, R. A. Hawley-Fedder, P. R. Lewis, L. J. Summers, and L. Foiles, Electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes: oxidation of ethylene glycol and benzene by silver (II), *J. Electrochem. Soc.*, **139**(3), 654 (1992).
- 3.1.1.20. D. F. Steele, Electrochemical destruction of toxic organic industrial waste, *Platinum Metals Rev.*, **34**(1), 10 (1990).
- 3.1.1.21. T. Z. Fahidy, Principles of electrochemical reactor analysis, Elsevier, New York (1985).

- 3.1.1.22. L. W. Shemilt, Haet and mass transfer, Electrochemical reactors (edited by M. I. Ismail), Elsevier, New York, pp.104 (1989).
- 3.1.1.23. R. A. Pierce, J. R. Smith, and D. C. Poprik, Nitric-phosphoric acid oxidation of solid and liquid organic materials, *WSRC-MS-95-0009* (1995).
- 3.1.1.24. J. C. Farmer, R. G. Hickman, F. T. Wang, P. R. Lewis, and L. J. Summers, Initial study of the complete mediated electrochemical oxidation of ethylene glycol, *UCRL-LR-106479* (1991).
- 3.1.1.25. J. Bringmann, K. Ebert, U. Galla and H. Schmieder, *J. Appl. Electrochem.*, 25, 846 (1995)
- 3.1.1.26. J. S. Newman, "Electrochemical Systems", 324-326, Prentice Hall, Engelwood Cliffs, New Jersey (1973).
- 3.1.1.27. A. V. Wolf, M. G. Brown, P. G. Prentiss, "Concentrative Properties of Aqueous Solutions, No. 38, Nitric Acid," CRC Handbook of Chemistry and Physics, 61st Ed., R. C. West, M. J. Astle, Eds, 247, Chemical Rubber Company Press, Boca Ration, Florida (1980)
- 3.1.1.28. C. O. Bennet, J. E. Mayer, "Momentum, Heat and Mass Transfer" 775-777, McGraw-Hill, San Francisco, (1974)
- 3.1.1.29. D. S. Polcyn and I. Shain, *Anal. Chem.*, 38, 370 (1966)
- 3.1.1.30. W. H. Reinmuth, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6358 (1957)
- 3.1.1.31. J. Malyszko, S. Michalkiewicz, D. Goral and M. Scendo, *J. Appl. Electrochem.* 28. 107 (1998)
- 3.1.1.32. A. J. Bard and R. L. Faulkner, "Electrochemical Methods", 218, John Wiley & Sons, (1980).
- 3.1.1.33. R. C. Reid and T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", 258-287, McGraw Hill, NY (1958)
- 3.1.2.1. Sander, B., Rasmussen, P. and Fredenslund, A., "Calculation of Vapor-Liquid Equilibria in Nitric Acid-Water-Nitrate Salt System Using an Extended UNIQUAC Equation," *Chem. Eng. Sci.*, 41(5), pp. 1185-1195 (1986).
- 3.1.2.2. 이현주, 이철수, 유영제 이상 역자임, "화학공학열역학," 제4판, 희중당, 1991.

- 3.1.2.3. Kumar, A., "Salt Effect on Vapor-Liquid Equilibria: A Review of Correlations and Predictive Models," *Separation Science and Technology*, 28(10), pp. 1799-1818 (1993).
- 3.1.2.4. Pitzer, K. S., "Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts," *J. of Am. Chem. Soc.*, 102:9, pp. 2902-2906 (1980).
- 3.1.2.5. Chamberlain, D.B., etc., "Advanced Evaporator Tecnology Progress Report, FY 1992," ANL-95/23, 1995.
- 3.1.2.6. Daubert, T.E., R.P. Danner, H.M. Sibul and C.C. Stebbins, "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation," Taylor & Francis, 1997.
- 3.1.2.7. Perry, R.H. and D. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook," 6th ed., McGraw-Hill Book Co., 1984.
- 3.1.2.8. Sohnel, O. and P. Novotny, "Densities of Aqueous Solutions of Inorganic Substances," Elsevier, Amsterdam, 1985.
- 3.1.2.9. Clelland, D.W., "Concentration and Storage of Highly-Active Wastes from the First Stages of the United Kingdom Civil Nuclear Power Programme," Treatment and Storage of HL Radioactive Wastes, Proc. Symp., Vienna, 1963.
- 3.1.2.10. Ernest, J.H. and J.D. Deader, "Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering," John Wiley & Sons, Inc., 1981.
- 3.1.2.11. Coulson, J.M. and J.F. Richardson, "Chemical Engineering," Vol. 6, Pergamon Press Ltd., 1983.
- 3.1.2.12. Z. Chiba, B. Schumacher, P. Lewis, L. C. Murguia, U. Calif., Lawrence Livermore Nat. Lab., *UCRL-JC-119133* (1995).
- 3.1.2.13. D. F. Steele, *Atom*, July, 393 (1989).
- 3.1.2.14. J. L. Ryan, L. A. Bray, *A.C.S. Symposium Series*, 117, 499 (1980) .
- 3.1.2.15. J. Bourges, C. Madic, G. Koehly, M. Lecomte, *CEA-CONF- 8280* (1985).
- 3.1.2.16. A. Lehmani, P. Turq, J.-P. Simonin, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1860 (1996).
- 3.1.2.17. J. Bringmann, K. Ebert, U. Galla, H. Schmieder, *J. Appl.*

Electrochem., 25, 846 (1995).

- 3.1.2.18. Z. Chiba, U. Calif., *UCRL-JC-112669* (1993).
- 3.1.2.19. J. C. Farmer, F. T. Wang, R. A. Hawley-Fedder, P. R. Lewis, L. J. Summers, L. Foiles, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 654 (1992).
- 3.1.2.20. D. F. Steele, D. Richardson, J. D. Campbell, D. R. Craig, J. D. Quinn, *Trans IchemE*, 68, Part B, 115 (May 1990).
- 3.1.2.21. M. G. Adamson, Z. Chiba, E. H. von Holtz, R. D. Streit, U. Calif., Lawrence Livermore Nat. Lab., *UCRL-JC-120442* (1995).
- 3.1.2.22. P. C. Hsu, Z. Chiba, B. Schumacher, L. C. Murguia, M. G. Adamson, *UCRL-ID-123601* (1996).
- 3.1.2.23. K. Rajeshwar, J. G. Ibanez, G. M. Swain, *J. Appl. Electrochem.*, 24, 1077 (1994).
- 3.1.2.24. A. Calusaru, *Electrodeposition of Metal Powders*, p.345, Elsevier, New York (1979).
- 3.1.2.25. C. Cachet, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, R. Wiart, *Electrochem. Acta*, 28, 899(1983).
- 3.1.2.26. A. Milchev, T. Chierchie, K. Juttner, W. J. Lorenz, *ibid.*, 32, 1043 (1987).
- 3.1.2.27. K. I. Popov, B. A. Mitrovic, M. G. Pavlovic, B. V. Toperic, *J. Appl. Electrochem.*, 21, 50 (1991).
- 3.1.2.28. Y. Fukunaka, T. Yamamoto, Y. Kondo, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 3278 (1989).
- 3.1.2.29. J. Vereecken, R. Winand, *ibid.*, 123, 643 (1976).
- 3.1.2.30. H. Fischer, Hf. Heiling, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 31, 90 (1954).
- 3.1.2.31. W. K. Choi, Dissertation, KAIST, May (1994).
- 3.1.2.32. A. J. Bard and R. L. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, NY, USA (1980).
- 3.1.2.33. A. J. Bard, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, VII", Marcel Dekker, Inc., NY, USA (1973)

- 3.1.2.34. N. H. Phan, M. Schwartz, K. Nobe, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 672(1991).
- 3.1.2.35. LL. Martinez, M. Segarra, M. Fernandez, and F. Espiell, *Metallurgical Trans. B*, **24B**, 827 (1993).
- 3.1.2.36. J. C. Farmer, R. G. Hickman, F. T. Wang, P. R. Lewis, L. J. Summers, *UCRL-LR-106479* (1991).
- 3.1.2.37. J. S. Newman, *Electrochemical Systems*, 2nd Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1991).
- 3.1.2.38. Martyn G. Adamson, Zoher Chiba, Erica H. von Holtz, and Ronald D. Streit, "Development of Advanced Waste Treatment Technologies for Demonstration in the Mixed Waste Management Facility", *UCRL-JC-120442*(1995).
- 3.1.2.39. Bray, L.A., Ryan, J.L., Wheelwright, E.J., *PNL-5657*(1985).
- 3.1.2.40. D.F. Steele, D. Richardson, J.D. Campbell, D.R. Craig and J.D. Quinn, "The low-temperature destruction of organic waste by electrochemical oxidation", *Trans IChemE*, **68**(B), 115(1990).
- 3.1.2.41. D. F. Steele, "Electrochemistry and waste disposal", *Chemistry in Britain* October, 915(1991).
- 3.1.2.42. Zoher Chiba, Bruce Schumacher, Patrica Lewis, and Laura Murguia, "Mediated Electrochemical Oxidation as an Alternative to Incineration for Mixed Wastes", *UCRL-JC-119133*(1995).
- 3.1.2.43. D.F. Steele, "Electrochemical Destruction of Toxic Organic Industrial Waste", *Platinum Metals Rev.*, **34**(1), 10(1990).
- 3.1.2.44. L. Boyadzhiev and K. Dimitrov, "Recovery of silver from nitrate solution by means of rotating film pertraction", *J. of Membrane Science*, **68**, 137(1994).
- 3.1.2.45. A. P. Paiva, "Solvent Extraction and Related Studies on Silver Recovery from Aqueous Solutions", *Separation Science and Technology* **28**(4), 947(1993).
- 3.1.2.46. A. David Charlton, "Silver-Recovery Applications for Better Effluent Management", *Materials Evaluation*, 509(1991).
- 3.1.2.47. Yang Bingkun, "Improvement of the performance of porous electrodes

- using ionic conductiong particles: application to silver recovery", J. of Applied Electrochemistry, 20, 974(1990).
- 3.1.2.48. A. Hubin, J. Vereecken, "Electrochemical reduction of silver thiosulphate complexes Part II Mechanism and Kinetics" J. of Applied Electrochemistry, 24, 396(1994).
- 3.1.2.49. Peter C. Hsu, et al., "Silver Removal Process Development for the MEO Cleanout", UCRL-ID-123601(1996).
- 3.1.2.50. Peter C, Hsu, Zoher Chiba, and Bruce Schumacher, " Bench Scale Silver Recovery for MEO System", L-19707-1(1995).
- 3.2.1.1. Allen, R. P. et al., "Electropolishing as a Large Decontamination Technique", BNWL-SA-6368 (1977).
- 3.2.1.2. Allen, R. P. et al., "Electropolishing as a Decontamination Process : Progress and Applications", PNL-SA-6858 (1978).
- 3.2.1.3. Allen, R. P., "Electropolishing Applications in the Nuclear Industry", PNL-SA-13708 (1986).
- 3.2.1.4. 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, p249-253, Aug. (1985).
- 3.2.1.5. E. L. Childs and J. L. Long, "Electrolytic Decontamination of Stainless Steel Using a Basic Electrolyte", Nuclear Technology, Vol.54, p208 (1981)
- 3.2.1.6. ASTM, "Standard Recommended Practice for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion" ASTM Designation: G46-76(1980)
- 3.2.1.7. N.G. Thomposn and B. G. Syrett., " Relationship between Conventional Pitting and Protection Potentials and New, Unique Pitting Potential", Corrosion, Vol.48, No.8, (1992)
- 3.2.1.8. T. Suwa, et al., "Chemical Decontamination Process with Sulfuric Acid - Cerium(IV) for Decommissioning", 1991 JAIF Int. Conf. on Water Chem. in Nuclear Power Plants, Proeedings, p737, Tokai-mura (1991)
- 3.2.2.9. A. L. Uriarte and R. H. Rainey, "Dissolution of High - Density UO₂, PuO₂ and UO₂-PuO₂ Pellets in Inorganic Acids" ORNL- 3695, (1965)
- 3.2.2.10. R. Fujita, M. Enda and T. Morisue, "Redox Decontamination Tech-

- nique Development" J. Nucl. Sci. Tech., 26(3), p339 (1989)
- 3.2.2.11. E. Tachikawa, et al., "Research and Development on LWR System Decontamination: Mechanochemical- and Redox- Decontamination Methods" 1988 JAIF Int. Conf. on Water Chem. in Nuclear Power Plants, Proceedings, p443, Tokyo (1988)
- 3.2.2.12. 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)
- 3.2.1.13. A. J. Bard and R. L. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York, USA (1980).
- 3.2.1.14. R. A. Bonowitz and G. M. Schmid, "Oxygen Adsorption on Gold and the Ce(III)/Ce(IV) Reaction", J. Electrochem. Soc., 117, 11, p1367 (1970)
- 3.2.2.1. G. G. Jayson, and J. A. Sangster, Carbon, 25, pp. 523, (1987)
- 3.2.2.2. D. M. Mohilner, in Electroanalytical Chemistry, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, pp.241 (1966)
- 3.2.2.3. D. C. Grahame, J.American Chemical Society, 71, pp.2975, (1949)
- 3.2.2.4. A. J. Bard, Electrochemical Methods, John Wiley and Sons, Inc., p.13, (1980)
- 3.2.2.5. S. Evans, J. Electrochemical Society, Vol. 113, pp.165, (1966)
- 3.2.2.6. J. S. Newman, Electrochemical Systems, Prentice hall, (1991)
- 3.2.3.1. Moon Jei-Kwon et al., "A Study on the Recycling of Radioactively Contaminated Metal Waste", Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, 6(3), Accepted(1997).
- 3.2.3.2. Moon Jei-Kwon et al., "Radioactive Metal Waste Recycling Technology", Journal of the Korean Institute of Resources Recycling, Accepted(1997).
- 3.2.3.3. Oh Won-Zin, et al., "The State of the Art on the Radioactive Metal Waste Recycling", KAERI/AR-474/97(1997).
- 3.2.3.4. T. Suwa, et al., "Chemical Decontamination Process with Sulfuric Acid - Cerium(IV) for Decommissioning", 1991 JAIF Int. Conf. on Water Chem. in Nuclear Power Plants, Proceedings, p737, Tokai-mura (1991)

- 3.2.3.5. 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).
- 3.2.3.6. "Cleaning Up with ELDECON (Electrochemical Decontamination)", Nuclear Engineering International, Vol.34 (420), p37-38, July (1989).
- 3.2.3.7. U. S. DOE, "Decommissioning Handbook", DOE/EM-0142P, (1994).
- 3.2.3.8. Oh Won-Zin, et al., "Decontamination-Restoration and Recycling Technology Development", KAERI-NEMAC/RR-176/96(1996).
- 3.3.1 T.D. Brown, et. al., Volume Reduction Technology Development for Solid Wastes from the Nuclear Fuel Cycle (Phase I Study), RWMD(97)P93, AEA Technology (1998)
- 3.3.2 U. S. Energy and Development Administration, "Alternatives for Managing Wastes from Reactors and Post-Fission Operations in the LWR Fuel Cycle", ERDA-76-43 (1976).
- 3.3.3 H. S. Park, K. S. Chun, J. H. Kim, Y. H. Cho, S. U. Paek, H. S. Kang, J. W. Na, J. W. Choi, H K. Lee, K. I. Park, and S. Y. Yang, "A study on the radioactive waste management for DUPIC fuel cycle -A study on the direct use of spent PWR fuel in CANDU-", KAERI/RR-1325/93 (1994).
- 3.3.4 B. Griggs and G. H. Bryan, "Cladding Hull Decontamination Process-Preliminary Development Studies", PNL-2985 (1979).
- 3.3.5 P. Biddle, P. E. Brown, and J. H. Rees, "Decontamination of Fast Reactor Hulls and Properties of Immobilised Waste Forms", EUR 10516 EN (1986).
- 3.3.6 L. Chaudon, . Cecille, M. Klein, S. Kowa, G. Mehling, and G. Thiels, "Evaluation of Alternative Waste Management Schemes for LWR Hulls and Cap", CEA-CONF-10454 (1990).
- 3.3.7 Z. Chba and C. Dease, "Modeling of a Dissolution System for Transuranic Compounds", UCRL-JC-105665 (1991).
- 3.3.8 J. A. Partridge, R. E. Lerch, and G. P. Bosuego, "Decontamination of TRU Contaminated Metals", HEDL-TC-1503 (1979).

- 3.3.9 T. Suwa, N. Kuribayashi, T. Yasumune, and E. Tachikawa, "Chemical Decontamination Process with Sulfuric Acid-Cerium (IV) for Decommissioning-Decontamination of Dismantled Components-", 1991 JAIF Int. Conf. on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, p.737, Fukui City, Japan (1991).
- 3.3.10 L. A. Bray, J. L. Ryan, and E. J. Wheelwright, "Development of the CEPOD Process for Dissolving Plutonium Oxide and Leaching Plutonium from Scrap or wastes", PNL-5657 (1985).
- 3.3.11 N. Ozeki and M. Nabeshima, "Dissolution of Radioactive Contaminant from metal Surface by Silver(II) Solution", The 4th Japan-Korea Symposium on Separation technology, p.351, Tokyo, Japan (1996).
- 3.3.12 C. Madic, C. breschet, and B. Vigreux, "treatment of Solid Waste Highly Contaminated by Alpha Emitters. Recent Developments of Leaching Process with Continuous Electrolyte Regeneration", CEA-CONF-10488 (1990).
- 3.5.1. 한국원자력연구소, "후행 핵연료주기 국가정책설정을 위한 연구", KAERI/NEMAC/RR-161/95, 과학기술처, 1995
- 3.5.2. 한국원자력연구소, "경·중수로 연계핵연료주기 - 제조시험시설엔지니어링 기술개발", KAERI/TR-777/96, 1996
- 3.5.3. 한국원자력연구소, "국내 핵연료주기의 경제성 평가 -평가모형 개발을 중심으로", KAERI/RR-1687/96, 1996
- 3.5.4. 한국원자력연구소, "경·중수로 연계핵연료주기 - 핵연료 제조비용 평가 및 검토보고서", (1997)
- 3.5.5. USDOE, "Environmental Aspects of Commercial Radioactive Waste Management," DOE/ET-0029, 1979
- 3.5.6. 한국원자력연구소, "핵비확산 핸드북", 1997
- 3.5.7. Kunreuther, H., D. Easterling, W. Desvousges, & P. Slovic, "Public Attitude toward Siting a High-Level Nuclear Waste Repository in Nevada," Risk Analysis, V.10, N.4 (1990)
- 3.5.8. Fischer, G.W., "Utility Models for Multiple Objective Decisions: Do They Accurately Represent Human Preferences?," Decision Sciences,

Vo.10 No.3 (1979)

- 3.5.9. Fishburn, P.C., Equity axioms for public risk, Murray Hill, N.J.: Bell Lab. (1982)
- 3.5.10. Heising, C.D., I. Saragossi, & P. Sharafi, "A comparative assessment of the economics and proliferation resistance of advanced nuclear energy systems," *Energy*, V.5, p.1131-1153 (1980)
- 3.5.11. Silvennoinen, P., Nuclear Fuel Cycle Optimization: Methods and Modelling Technique, Pergamon Press (1982)
- 3.5.12. Saaty, T.L., Decision Making for Leaders: The Analytical Process for Decisions in Complex Environments, RWS Pub.,Pittsburgh, 1986
- 3.5.13. Saaty, T.L., Multi-criteria Decision Making: The Analytical Process for Decisions in Complex Environments, RWS Pub.,Pittsburgh, 1988
- 3.5.14. U.S. NRC, "Draft Environmental Impact Statement Concerning Proposed Rulemaking: Exemption from Licensing Requirements for smelted Alloys Containing Residual Technitium-99 and Low-Enriched Uranium, NUREG-0518, NRC, 1980.
- 3.5.15. IAEA, "Generic Models and Parameters for Assessing the Environmental Transfer of Radionuclides from Routine Release, IAEA Safety Series No. 57, 1982b.
- 3.5.16. IAEA, "Basic Safety Standards for Radiation Protection", 1982b.
- 3.5.17. 東研, "The Cycle", No 30, 日本東海研究所, 1988.
- 3.5.18. G. J. Hine and G. L. Brownell, "Radiation Dosimetry," Academic Press, Inc., New York, NY, 2nd printing, 1958.
- 3.5.19. Walker, E. ,"Proper Selection and Application of Portable Survey Instruments for Unrestricted Release Surveys," paper presented at the 1994 International Symposium on D&D, Knoxville, TN, April 24-29, 1994.
- 3.5.20. Robert Loevinger, "The Dosimetry of Beta Sources in Tissue-The Point Source Function," Paper presented at 40th Annual Meeting of the Radiological Society of North America, Los Angeles, CA, Dec. 8-10, 1954.
- 3.5.21. Kennedy. W. E., et al., "A Review of Removable Surface Contamination

- on Radioactive Materials Transportation Containers, NUREG/CR-1858, NRC, 1981]
- 3.5.22. "MicroShield 4.0, Gamma Shielding Code," Grove Engineering, Rockville, MD, 1992.
- 3.5.23. O'Donnell, F. R. et al., "Potential Radiation Dose to Man from Recycle of Metals Reclaimed from a Decommissioned Nuclear Power Plant",
- 3.5.24. Commission of the European Communities, "Methodology for Evaluating Radiological Consequence of the Management of Very Low-Level Solid Waste Arising from Decommissioning of Nuclear Power Plants, CEC Report EUR 10058 EN, CEC, 1985.
- 3.5.25. ICRP, " Limits for Intakes of Radionuclides by Workers," ICRP Publication 30, Annals of the ICRP 2, Pergamon Press, 1979.
- 3.5.26. ICRP, " Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection," ICRP Publication 66, Annals of the ICRP 24, Elsevier Science, 1994.

서 지 정 보 양 식

서 지 정 보 양 식					
수행기관보고서번호		위탁기관보고서번호		표준보고서번호	
KAERI/RR-1905/98					
제목 / 부제		핵연료주기폐기물 처리기술 개발 “유기성폐기물 분해처리기술 개발”			
연구책임자 및 부서명		오 원 진 유기성폐기물 분해처리기술 개발분야			
연구자 및 부서명		연구자 : 박현수, 이근우, 최왕규, 송기찬, 김영민, 문제권, 박상윤, 정종현, 심준보, 이기원, 조일훈, 김기홍, 이재원, 안기정 이동규, 남 혁 부서명 : 유기성폐기물 분해처리기술 개발분야			
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소	발행년	1999
페이지	599 p.	도표	있음(○), 없음()	크기	210×297 cm
참고사항					
비밀여부	공개(○), 대외비(), _ 급비밀		보고서종류	연구보고서	
연구위탁기관	과학기술부		계약번호		
초록 (15-20줄내외)	핵연료주기폐기물 처리기술개발 연구와 관련하여 본 연구에서는 다음의 내용이 다루어졌다.				
1. 유기성폐기물 분해처리기술 개발 가. Ag(II)를 사용하는 전기화학적 매개산화에 의한 유기성 고체폐기물의 분해기술 나. 분해화학제 회수 및 재생기술 2. 방사성 금속폐기물 재활용기술 개발 가. 표면제염 공정 나. 제염폐기물 처리기술 3. 핵연료주기 고체폐기물 감용기술 가. 국내 핵연료주기 방사성폐기물 산정 및 고체폐기물 최적 감용방안 나. 사용후핵연료 피복관의 감용을 위한 전기화학적 전처리 제염 다. 핵연료주기 폐기물 처리 핫셀 공정화기술 4. 알파폐기물 감용 및 재활용 시험장치 설계 및 제작 5. 핵연료주기 환경친화성 평가연구 가. 핵연료주기 환경친화성 평가방법론 개발 나. 재활용 폐기물의 잔류방사능 평가					
주제명키워드 (10단어내외)	핵연료주기폐기물, 유기성폐기물, 분해처리, 전기화학적매개산화, 재활용, 표면제염, 고체폐기물감용, 환경친화성, 잔류방사능				

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.	INIS Subject Code
KAERI/RR-1905/98					
Title / Subtitle					
Technology Development for Nuclear Fuel Cycle Waste Treatment "Development of the Destruction Technology for Radioactive Organic Solid Waste"					
Project Manager and Department		Won Zin OH/Department of Destruction Technology for Radioactive Organic Solid Waste			
Researcher and Department		H. S. PARK, K. Woo. LEE, W. K. CHOI, K. C. SONG, Y. M. KIM, J. K. MOON, S. Y. PARK, C. H. JUNG, J. B. SHIM, K. Won. LEE, I. H. CHO, K. H. KIM, J. W. LEE, K. J. AHN, D. K. LEE, H. NAM Department of Destruction Technology for Radioactive Organic Solid Waste			
Publication Place	Taejon	Publisher	Korea Atomic Energy Research Institute	Publication Date	April 1999
Page	599 p.	Ill. & Tab.	Yes(○), No ()	Size	210×297 cm
Note					
Classified	Open(○), Restricted(), ___ Class Document		Report Type	Research Report	
Sponsoring Org.	MOST		Contract No.		
Abstract (15-20 Lines)		The followings were studied through the project entitled "Technology development for nuclear fuel cycle waste treatment".			
<ol style="list-style-type: none"> 1. Organic waste decomposition technology development <ol style="list-style-type: none"> A. Destruction technology for organic wastes using Ag(II)-mediated electrochemical oxidation B. Recovery and regeneration technology for the spent chemicals used in the MEO process 2. Radioactive metal waste recycling technology <ol style="list-style-type: none"> A. Surface decontamination processes B. Decontamination waste treatment technology 3. Volume reduction technology nuclear fuel cycle (NFC) technology <ol style="list-style-type: none"> A. Estimation of the amount of radwastes and the optimum volume reduction methodology of domestic NFC B. Pretreatment of spent fuel cladding by electrochemical decontamination C. Hot cell process technology for the treatment of NFC wastes 4. Design and fabrication of the test equipment of volume reduction and reuse of alpha contaminated wastes 5. Evaluation on environmental compatibility of NFC <ol style="list-style-type: none"> A. Development of evaluation methodology on environmental friendliness of NFC B. Residual activity assessment of recycling wastes 					
Subject Keywords (About 10 words)		Nuclear fuel cycle waste, Organic waste, Destruction, Mediated electrochemical oxidation, Recycling and reuse, Surface decontamination, Volume reduction, Environmental compatibility, Residual activity			