

## 전해연마법을 이용한 방사능 오염 금속물질의 제염

안정석\*, 김철, 김영주<sup>1</sup>  
아주대학교, 데콘엔지니어링<sup>1</sup>  
(nirvanabuda77@hotmail.com\*)

### Electrochemical decontamination of radioactive metal waste

Jungsug An\*, Chul Kim, Youngju Kim<sup>1</sup>  
Ajou University, Decon engineering., LTD.<sup>1</sup>  
(nirvanabuda77@hotmail.com\*)

#### 서론

전해연마 공정은 전기도금의 역 조작이며, 공작물을 전극으로 하여 적당한 전해액중에서 전류를 통하게 하여 전극의 용출작용을 이용하여 전기화학적으로 연마하는 것으로 주로 금속재료의 표면을 닦아 미끈한 표면을 얻는 공정에 사용되고 있다.

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

본 연구에서는 산(acid) 계열의 전해액을 사용하는 전해연마 대신에 알칼리성 금속염을 도입한 전해제염 공정을 이용, 방사성 오염 금속폐기물(SUS-304)의 제염을 시행함으로써 효과적인 제염방법을 도출하고 아울러 전해연마 공정을 해석하고자 하였다.

#### 이론

전해연마법은 전류와 전해액을 필요로 하는 전기화학적인 공정이며, 연마하고자 하는 대상전극(working electrode)과 또 다른 전극(counter electrode)을 필요로 한다. 전해연마 공정은 전기도금공정과 비슷하지만 그 역반응이다. 금속은 선택적으로 특이조건에서 제거되며, 미시적으로 금속표면의 높은 부분은 상대적으로 낮은 부분에 비해 빠른 속도로 제거되어 미끈하고, 광택있는 금속 표면을 얻을 수 있다.

전해연마후 얻어지는 금속의 표면은 연마전 금속표면의 상태에 크게 영향을 받게 되며 금속표면의 조도와 거칠기는 시간, 온도, 전류에 의해 영향을 받는다.

또한, 전류를 통하게 되면 음극(cathode)에서 수소가 방출하게 되고, 양극(anode)에서는 산소가 발생하게 된다. 발생된 수소와 산소는 부분적으로 금속표면에 부동태(passivity)와 부식 억제 현상을 야기한다. 전류밀도(current density)가 증가하면, 전압은 상대적으로 증가하게 되고, 이러한 관계는 임계점까지 계속된다. 임계점에서 전압은 상대적으로 증가함에 비해 전류밀도는 급격하게 감소하게 되며, 임계점을 지나게 되면 전압과 전류밀도는 지속적으로 증가하게 된다.

전해연마는 전류밀도가 임계점보다 높은 곳에서 일어나게 되며 전해각은 이 임계점보다 낮은 곳에서 일어나게 된다. 대부분의 전해연마는 전류밀도가 50~500mA/cm<sup>2</sup>인 구간에서 일어나게 된다.

산(acid) 계열이 아닌 알칼리성 금속염을 전해액으로 전해연마를 시행하게 되면, 금속으로부터 용출된 금속양이온들은 물의 전기분해에 의해 생성된 수산화기와 결합하여 금속 수화물을 형성하여 침전을 일으키게 된다. 금속수화물의 생성은 전해액의 pH에 의해 큰 영향을 받으며, 전해액은 침전된 금속수화물과 상등액으로 분리 할 수 있다.

**실험**

본 실험에서 사용한 전극으로는 1cm<sup>2</sup>의 면적을 가지는 음극(cathode; Cu 99%이상)과 양극(anode; sus-304)을 사용하였다. 전류밀도는 500~750mA/cm<sup>2</sup>로 일정하게 유지 하였다.

전해액으로는 질산나트륨( NaNO<sub>3</sub>)과 황산나트륨( Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)수용액을 사용하였다. 각각의 전해액은 몰농도를 기준으로 하여 0~5M까지의 전해액을 사용하였고, 온도는 0℃~60℃, 연마시간은 10분을 기준으로 하여 실험을 수행하였다.

두가지 알카리성 금속염을 사용하여 전류밀도, 전해액의 농도, 온도, 시간을 변화 시켜가며 전해연마를 수행하였으며, 연마의 정도는 거시적으로는 대상물의 무게감소량을 이용하였고, 미시적으로는 전자현미경(SEM)을 이용하였다.

**결과**

전해연마의 정도는 전류밀도, 농도, 온도, 시간에 의해 크게 좌우 된다. 각각의 조건을 변화 시켰을때의 결과를 나타내면 다음과 같다.

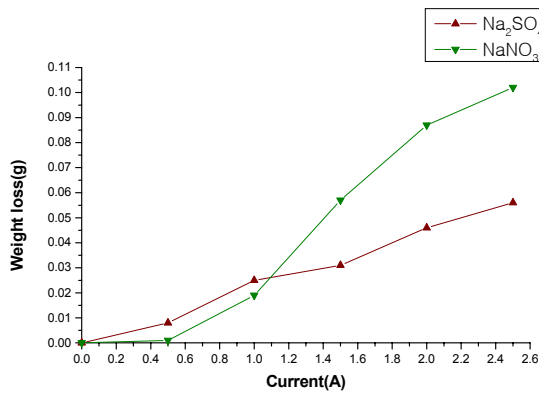


Fig 1 전류밀도와 무게감소율의 관계

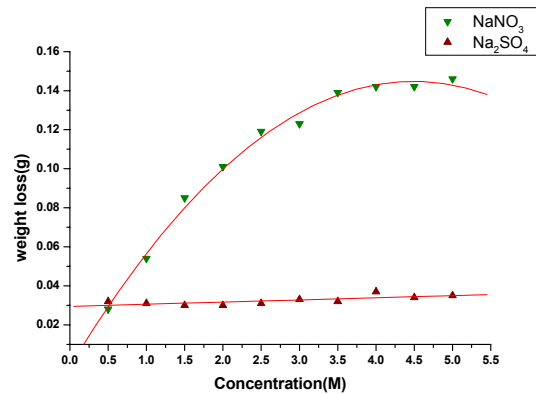


Fig 2 농도와 무게감소율과의 관계

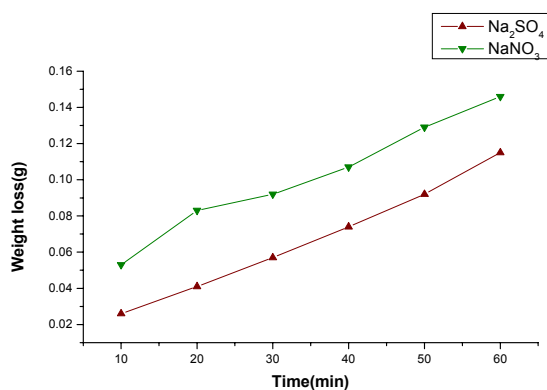


Fig 3 시간과 무게감소율의 관계

미시적인 전해연마의 효과를 보기 위해 전자현미경(SEM)을 이용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

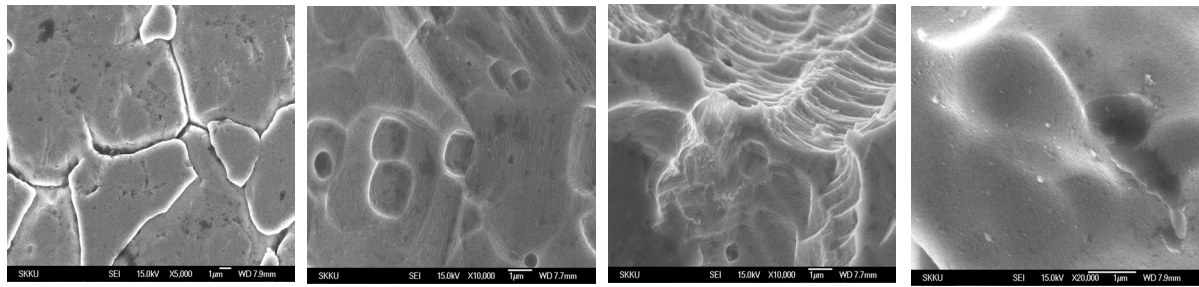


Fig 4 NaNO<sub>3</sub> 수용액의 농도에 따른 sus-304의 표면변화 (왼쪽부터 연마전, 0.5M, 3M, 5M)

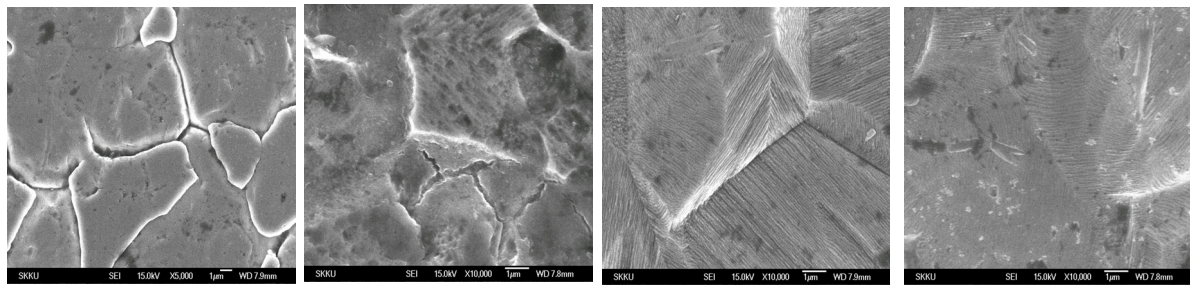


Fig 5 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액의 농도에 따른 sus-304의 표면변화 (왼쪽부터 연마전, 0.5M, 3M, 5M)

전해연마 후 질산나트륨의 경우 전류밀도와 전해액의 농도가 증가할수록 질량감소율 역시 증가함을 알 수 있었고, 황산나트륨의 경우는 전류밀도가 증가할수록 질량감소율은 증가하였지만, 전해액의 농도가 증가함에 비해 질량감소율을 크게 증가하지 않음을 알 수 있었다. Fig 4, 5에서 알 수 있듯이 연마한 후에 돌기(protuberance)들이 형성 되었다가 사라지는 것을 확인할 수 있다. 전해연마 후 발생한 슬러지의 성분을 분석하기 위하여, ICP 측정을 이용하여 상등액과 슬러지의 성분을 정량, 정성 분석하였다. sus-304의 성분은 다음과 같다.

기호	조성	원소 성분(wt%)									
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	기타
sus 304	18Cr	0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	8.00 ~ 10.50	18.00~ 20.00	·	·	·
	-8Ni										

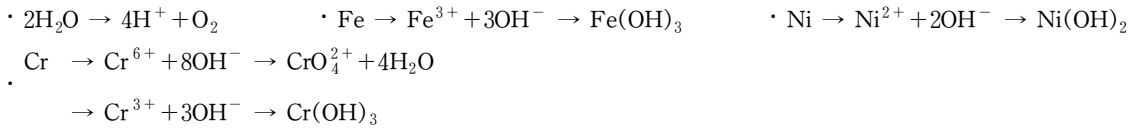
측정원소	상등액(PPM)	슬러지(PPM)
Si	0.008033	0.01477
Cr	4.5	1.675
Mn	157.8PPT	0.9683
Fe(56/57)	0.1332/<0.000	16.70/15.88
Ni	0.001408	6.085
Mo	0.03547	0.07279

Table 1 ICP를 이용한 전해액의 이온분석

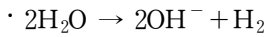
분석 결과로부터 sus-304로부터 용출된 금속이온들은 Cr을 제외한 원소들은 금속수화물의 형태로 침전하였음을 알 수 있다. 또한 상등액내의 Cr은 Mohr method에 의해 크롬산이온(CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)의 형태로 존재함을 알 수 있었다. 이는 Cr 이온이 이온으로 용출할 때 +3가, +6가의 형태로 용출되기 때문이라 생각된다. 위의 이온 분석을 이용하여, 본 실험의 메카

니즘은 다음과 같을 것으로 생각된다.

#### Anode



#### Cathode



또한 이러한 결과로부터 우라늄계열의 화합물이 sus-304의 표면에 흡착되어 있는 경우에 대해서도 pH를 조절함으로써 우라늄 또한 수산화물의 형태로 침전시킬 수 있을 것으로 생각된다. 실제로 조업중의 pH의 변화를 살펴보면 다음과 같다.

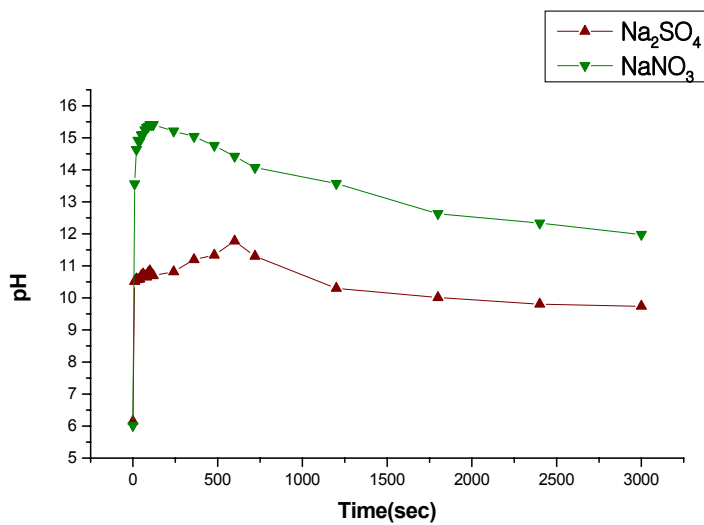


Fig 6 조업중의 pH의 변화

pH의 변화가 초기 전류를 흘려 주었을 때에는 상당히 큰 폭으로 상승 되는 것을 살펴 볼 수 있다. 이는 각 전극에서 발생하는 수산화이온과 수소이온의 영향이라 할 수 있다. 오염되지 않은 sus-304시편을 가지고 실험을 해 본 결과를 기준으로 하여 전해액으로 알카리금속염을 사용하였을 때 위에서 살펴 본화와 같이 우라늄계열의 화합물로 흡착된 오염물에 대해서도 추가로 발생하는 오염의 문제 없이 우라늄을 제거 할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

1. D.E.Wedman *et al.*, MS E510, Los Alamos(1998).
2. S. Murali *et al.*, Materials Characterization, 38, 273-286(1997).
3. E.-S.Lee, Int J Adv Manuf Technol, 16, 591-599(2000).
4. C.C.Sanders, Waste Management, 16, 683-689(1996).
5. R.P.Allen *et al.*, PNL-SA-6858, Washington(1978).