

초음파를 이용한 제염기술의 개발을 위한 공정 설계 및 기초실험 수행

최호균, 최예지, 이수홍, 김위수

일진방사선엔지니어링(주), 서울시 구로구 구로5동 104-3 일진빌딩

koony@iljinrad.co.kr

현재 가동중인 원전에서 발생하는 금속오염물들은 비압축성으로 감용하기가 매우 어렵기 때문에 현재 예상되는 고액의 방사성 폐기물처리비용을 감안할 때 경제성 있는 완전제염을 통해 비방사성 산업 폐기물로 처리함이 필요하다. 1989년부터 상용운전을 시작한 울진1발전소의 경우 적체되어있는 금속오염물이 200리터 철재 드럼을 기준으로 400여 드럼에 달한다. 이들은 모두 제염의 대상이 되며 국내 상용운전중인 모든 원전에서 발생하는 금속오염물을 고려한다면 그 양이 막대할 것으로 추정된다.

금속 오염물은 내부까지 방사화 되어 오염물질을 떨어뜨려 내기 어려운 경우도 있지만, 대부분의 경우에는 방사성 물질이 금속 표면에 산화막 형태로 침착되었거나 단순히 묻어 있는 형태이다. 이 중에 산화막 형태로 침착되어 있는 경우는 표면을 마모 내지는 침식해 내어야 하는데 증기세척, 블래스팅 분사 등의 물리적 방법으로 제염하기 어려우며, 특히 이때 미세 굴곡이나 홈, 균열 틈새, 등의 경우 전해연마법, 일반 희박형 화학제염 등의 방법으로도 완전제염이 되기 어렵다.

하지만 금속오염물의 재사용이 필요없이 완전제염으로 관리구역 외로 반출하고자하는 경우, 금속모재손상을 적극 허용한다는 특성을 감안 폐기물 드럼처리비용을 하회하는 반출 제염 기술이 요구된다.

금속표면의 산화막을 제거하기위한 쉬운 방법 중 하나가 강산액을 이용해 표면을 녹여내는 것이다. 이와 함께 보다 덜 강한 희박농도의 산 용액 내에서 산화 및 환원공정을 거쳐 금속표면의 산화막을 효율적으로 제거할 수 있으며 산화공정의 경우 초음파를 조사함으로써 그 효과를 향상시킬수 있다. 본 화학제염의 산화공정에서는 약 무기산용액에 과산화수소(또는 펜톤용액), 오존 및 산소를 주입하며 저주파수(40kHz, 28kHz) 초음파를 조사하여 순환 세정한다. 이러한 과정은 일반적으로 산화공정에 수반되는 과망간산 칼륨(KMnO₄)같은 산화제를 전혀 필요로 하지 않던가 아니면 실험결과에 따라 극소량만 주입하면 될 것으로 예상된다. 환원공정에서는 산화공정에 이어 약 유기산을 첨가한 후 고온(80℃)에서 순환 세정한다. STS나 인코넬인 경우는 필요시 추가 산화공정을 거치는데 이는 무기산용액에 펜톤용액 및 오존을 주입한 후 고주파수(200kHz 이상) 초음파를 조사하여 순환 세정하는 것이다. 고 오염 및 고 산화피막의 경우에는 먼저 강산액에 충분한 시간 동안 침적을 한 후 위의 산화, 환원공정을 거치도록

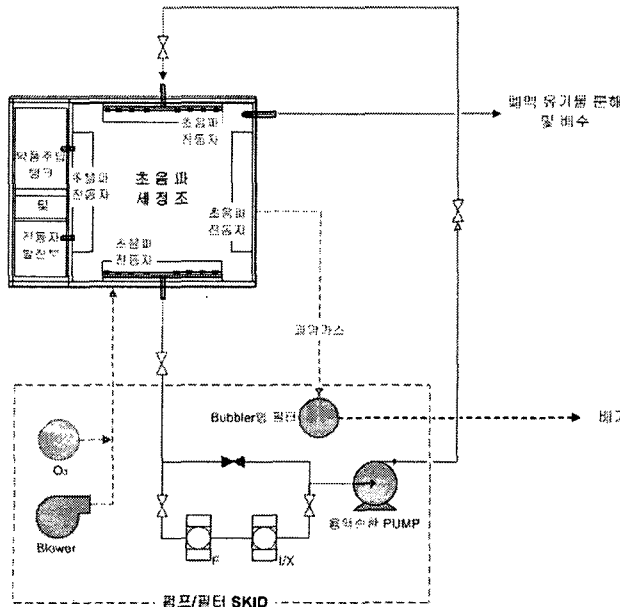


그림 1. 초음파 화학제염공정 개념도

한다. 발생하는 제염 후 폐액에 대해서는 고주파수 초음파의 조사, 자외선 조사, 과산화수소, 오존 등의 복합적인 고도산화공정(AOP) 처리방법을 통해 폐액 중 유기물을 분해하는 공정을 거친후 방사능제염, 중화처리 등의 과정을 수행하도록 한다. 폐액 방사능을 제거한 정화계체의 고체폐기물 중에 EDTA나 유기산과 같은 킬레이트제가 포함되어 방폐물 처분장에 들어가게 되면 중금속과 같은 방사성 핵종이 지하수와 함께 운반될 확률이 높아지기 때문에 유기물 분해공정은 반드시 필요한 공정이다.

금속 오염물 중 많은 부분을 차지하며 상대적으로 산 용해가 어려운 STS 304 재질을 선택하여 제염액 조성 결정을 위한 기초실험 시편으로 사용하였다. 시편은 원자로 1차계통 냉각수와 같은 조건에서 30일간 산화막이 형성되도록 하였다. 환원세정액의 성분 결정을 위해 산화, 환원 공정 및 Cr 산화막의 제거를 위한 NP(Nitric Permanganate)공정, 그리고 강산침적 공정에 대하여 총 24종의 각각 다른 조성의 세정액에 제작한 시편을 넣고 각 세정액에 따라 주어진 방법으로 실험하였다. 금속 시편 표면의 산화막 제거 정도를 파악하기 위해 실험 후의 세정액에 대하여 ICP-AES 분석을 시행하여 세정액에 용해된 STS의 주성분인 Ni, Fe, Cr의 양을 분석하였다.

실험 결과 환원공정에서는 초음파의 주파수가 높을수록 세정력이 강하며, 옥살산 및 아스코르브산으로 조성된 세정액이 Fe과 Ni에 대하여 효과가 있음을 알 수 있었다. 강산침적공정 실험의 결과로는 불소산(HF)이 주성분인 세정액에서 금속의 용해 효과가 뛰어난 것으로 나타났다. 산화공정 실험을 통해 과산화수소의 농도 및 적정 pH를 평가할 수 있었고, NP 공정을 통해 크롬성분의 용해력을 확인할 수 있었다.

Concentration of elements in samples (ppm=mg/L)						
Sample ID	Fe		Ni		Cr	
	Conc. (ppm)	RSD (%)	Conc. (ppm)	RSD (%)	Conc. (ppm)	RSD (%)
산화 1	0.097	2.64	0.002	2.78	0.004	10.27
산화 2	0.038	1.12	0.000	120.93	0.001	22.43
산화 3	0.019	0.83	0.000	437.59	0.001	29.96
산화 4	0.012	8.63	0.002	12.59	0.003	13.54
산화 5	0.031	2.17	0.001	45.05	0.002	14.26
산화 6	0.010	3.50	0.000	167.88	0.001	9.59
산화 7	0.010	2.30	0.002	17.50	0.002	7.55
산화 8	0.006	9.36	0.002	8.30	0.001	10.14
산화 9	0.057	3.02	0.004	1.75	0.004	8.08
산화 10	0.031	12.16	0.004	9.52	0.003	10.33
NP1	0.003	4.92	0.009	2.02	0.358	0.35
NP2	0.001	14.00	0.011	2.17	0.737	0.21

표 1. 산화 및 NP 공정 실험 결과

Concentration of elements in samples (ppm=mg/L)						
Sample ID	Fe		Ni		Cr	
	Conc. (ppm)	RSD(%)	Conc. (ppm)	RSD (%)	Conc. (ppm)	RSD(%)
환원 1	0.215	0.82	0.013	0.14	0.003	8.99
환원 2	0.317	0.24	0.014	1.94	0.001	11.96
환원 3	0.327	0.55	0.016	1.14	0.002	7.88
환원 4	0.331	0.33	0.015	2.20	0.002	2.30
환원 5	0.376	0.93	0.020	0.73	0.004	7.89
환원 6	0.415	0.52	0.025	1.45	0.005	5.27
환원 7	0.271	0.47	0.019	4.20	0.004	9.12
환원초음파 1-가	0.320	0.79	0.021	3.12	0.006	0.41
환원초음파 1-나	0.330	0.04	0.020	2.43	0.005	4.52
환원초음파 2-가	0.474	0.26	0.010	2.07	0.002	10.08
환원초음파 2-나	0.499	0.64	0.029	0.88	0.005	3.97
강산 1	0.069	0.23	0.003	19.07	0.056	0.74
강산 2	0.268	0.17	0.007	6.94	0.057	0.43
강산 3	0.050	0.91	0.004	6.50	0.080	0.79
강산 4	0.090	0.22	0.003	4.01	0.067	0.07
강산 5	7.367	1.18	0.396	0.74	0.880	0.68
강산 6	16.787	1.40	1.173	0.39	2.715	0.24

표 2. 환원 및 강산침적공정 실험 결과

이번 기초실험을 통해 기본적인 세정액 조성을 결정할 수 있었고, 보다 정확한 세정액 조성 비율을 결정하기 위하여 추가적인 실험이 수행 될 예정으로 있다. 또한 실험을 통해 결정된 조성의 세정액을 제작중인 제염설비에 적용시켜 실제 원전에서 발생된 방사성 오염 금속을 대상으로 그 성능 입증 시험을 수행하여 효과적인 제염시스템을 확정할 계획이다.