

HF/HNO₃ 계에서 금속 폐기물 제염을 위한 모재 및 부식 산화막 용해 특성

권미경, 최왕규, 이근우

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150-1

mkkwon@kaeri.re.kr

1. 서론

핵연료의 매장량이 급속히 감소함에 따라, 대체 에너지의 개발의 필요성이 부각되고 있는 가운데, 핵연료를 이용한 원자력 에너지의 이용률이 매년 증가하고 있다. 우리나라는 1978년 4월, 고리 1호기의 상업 운전을 시작으로 2009년 현재, 20기가 운전 중에 있으며 6기가 건설 중, 4기가 건설 계획 중에 있다. 이러한 원자력 발전기의 안전성 및 가동효율의 확보를 위해 유지보수 및 교체작업이 지속적으로 시행되고 있다. 증기발생기(steam generator) 등과 같은 발전소 설비는 제염, 해체 및 절단 등의 여러 공정을 통해 규제 해제 폐기물로 전환되어 재활용되거나 또한, 운영 중의 발전소 설비의 가동 효율을 높일 수 있다. 해외 여러 나라에서도 제염 및 해체 등의 여러 공정을 통하여 증기발생기 등과 같은 대용량의 급속성 방사성 폐기물을 처리하였다. 실제 벨기에에서는 황산세륨(CeSO₄)을 제염제로 이용하는 MEDOC(METal Decontamination by Oxidation with Cerium) 공정으로 BR3 증기발생기를 제염하여 규제 해제 폐기물로 처리하였으며, 스웨덴에서는 건식 연마제염 공정을 이용하여 Ringhals 퇴역 증기발생기를 처리하였다. 또한, 미국에서는 불화붕산(HBF₄)를 제염제로 하는 DFD(Decontamination For Decommissioning) 및 DFDx (DFD 공정과 Ion exchange의 결합) 공정을 이용하여 여러 증기발생기를 제염한 사례가 있다. 위의 사례에서도 볼 수 있듯이, 제염 공정에는 대개 산(acid)이 사용됨을 알 수 있는데, 그 이유는 산(acid) 용액이 해리되어 pH를 낮추어 급속 이온의 용해도를 높이고 이온 교환 효율을 높이기 때문이다[1]. 제염 공정에 사용되는 산(acid) 용액은 모재의 표면 산화막 및 구조에 따라 선택하여야 하며 각 재질에 따라 적절한 산을 사용하면 제염 효율은 더 높아질 것이다.

본 연구에서는 스테인리스 스틸(Stainless steel) 304 및 인코넬(Inconel) 600의 모재 및 산화 시편에 대하여 제염제인 불산(HF)과 질산(HNO₃)의 혼합물과의 접촉 시간, 농도, 온도 등의 다양한 인자들을 변화시켜 최적의 반응속도를 유도하는 인자를 도출하고자 하였다.

2. 실험 방법 및 결과

모재 및 산화 시편과 제염제(HF/HNO₃) 간의 온도, 농도 및 접촉 시간의 변화에 따른 반응 속도를 관찰하기 위해 STS 304 및 Inconel 600을 이용하여 실험을 진행하였다. 본 실험에서 제염제로 사용한 불산(HF, assay:48.0~51.0%) 및 질산(HNO₃, assay:61%)은 Duksan 사의 시약이며, HF는 0.05M, 0.1M, 0.5M, 1M의 농도로, HNO₃는 0.1M, 0.5M, 1.0M, 2.0M의 농도로 제조하여 사용하였다. 온도 변화를 용이하게 하고 제염제(HF/HNO₃)와 모재 및 산화 시편의 균일한 반응을 촉진하기 위해 항온 교반조를 사용하였다. 제조한 HF와 HNO₃ 용액은 각각 100 mL씩 분취하여 플라스틱 병에 넣었으며, 먼저 두 용액이 섞여서 반응하는지 확인한 후, 용액의 변화가 없는 것을 확인한 후, 각각의 병에 무게를 측정된 모재 및 산화 시편을 투입하였다. 제염제와 모재 및 또는 산화 시편이 들어있는 병을 항온 교반조에 넣고, 온도 범위는 25°C ~ 90°C로 설정한 뒤, 교반 속도는 120 rpm으로 설정하여, 30분, 1시간, 2시간 마다 시편과 제염제를 분리하여 반응 후 변화된 시편의 무게를 측정하였다. 16개로 구성된 제염제(HF/HNO₃ 혼합물)와 STS 304 (Stainless stain)의 시간에 따른 반응을 관찰한 결과, 90°C의 온도에서 HF 0.5M, HNO₃ 1.0M일 때 제염 효율이 가장 좋았다. 이 실험을 바탕으로, Inconel 600의 모재, STS 304와 Inconel 600의 산화 시편의 실험 조건을 90°C, HF 0.5M, HNO₃ 1.0M으로 정하여 제염 실험을 진행하였다. Fig. 1은 90°C일 때 HF 0.5M, HNO₃ 1.0M로 구성된 혼합 제염 용액으로 제염한 후 STS 304와 Inconel 600 모재 시편의 질량 감소 그림과 STS 304와 Inconel 600의 질량 감소 및 용해 속도를 비교하기 위해 시편의 단면적으로 나누어 나타낸 그림이다. 두 그림을 통해 동일한 조건일 때 STS 304보다 Inconel 600 시편의 제염 효율이 훨씬 크게 나타났음을 알 수 있다. Fig. 2는 90°C일 때 HF 0.5M, HNO₃ 1.0M로 구성된 혼합 제염 용액으로 제염한 후 STS 304와 Inconel 600 산화 시편의 질량 감소를 나타낸 그림이며 Fig.1과 마찬가지로 STS 304보다 Inconel 600 시편의 제염 효율이 훨씬 크게 나타났다. 또한 혼합 제염 용액과 반응 전/후의 시편의 표면 변화를 알아보기 위해 표면 분석 및 SEM, EDS 분석을 실시하였다.

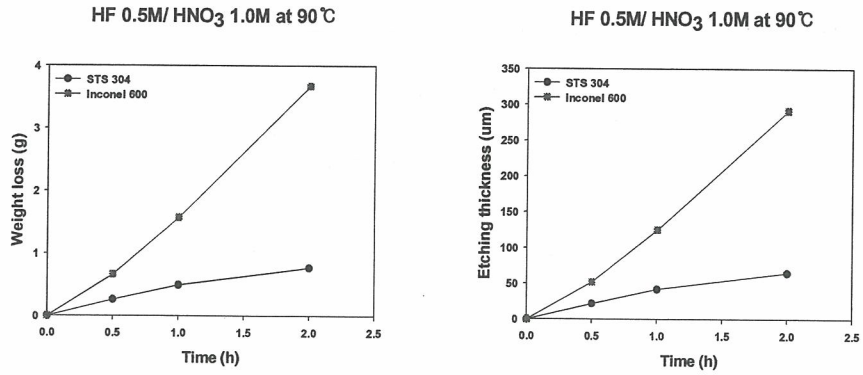


Fig 1. HF 0.5M/HNO₃ 1.0M 혼합 제염용액과 반응 후 STS 304와 Inconel 600 시편의 부식된 양

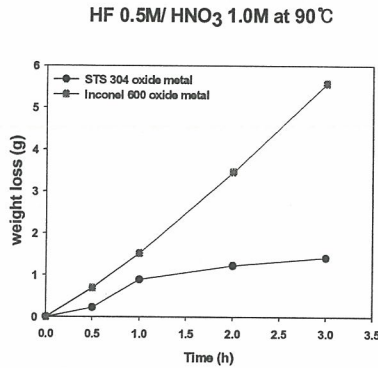


Fig 2. HF 0.5M/HNO₃ 1.0M 혼합 제염용액과 반응 후 STS 304와 Inconel 600 부식 산화 시편의 부식된 양

3. 결론

본 연구에서는 HF와 HNO₃의 혼합물로 구성된 제염 용액과 STS 304와 Inconel 600 모재 시편과 산화 시편의 시간에 따른 반응 속도를 관찰하였다. 반응 결과 모재 및 산화시편의 용해 속도 및 부식된 양 모두 STS 304 보다 Inconel 600이 더 많음을 알 수 있었다.

4. 참고문헌

- 1) US DOE, L.Chen et al., A Survey of Decontamination Processes Applicable to DOE Nuclear Facilities, May 1997.

사 사

본 연구는 지식경제부의 공업기반 기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.