산과 중성염의 혼합 제염 용액에서의 퇴역 증기 발생기 금속 폐기물 제염 특성 평가

권미경, 최왕규, 이근우
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045
mkkwon@kaeri.re.kr

1. 서 론

원자력 산업 규모가 점진적으로 커짐에 따라 원자력 시설의 유지 보수 및 노후화된 기기의 교체 물량이 증가되고 있다. 특히 수명이 다한 증기발생기와 같은 대형 금속 폐기물의 발생은 방사성 폐기물 관리에 커다란 부담을 주고 있는 실정이어서 이들 대형 금속 폐기물 처리가 시급한 실정이다. 현재 국내에서는 고리 원자력 발전소에서 2기의 증기 발생기가 1998년에 교체되었으며, 2011년에도 울진 원자력 발전소에서 6기의 증기 발생기가 교체될 예정으로 있다. 실제 국내뿐만 아니라 해외에서도 다양한 제염 기술을 이용하여 대 형 금속성 폐기물 처리를 한 사례가 있다. 벨기에의 SCK·CEN에서는 제염제로 황산세륨(CeSO4)을 사용한 MEDOC(MEtal Decontamination by Oxidation with Cerium) 공정을 비롯한 다양한 화학 제염을 도입하여 BR3 증기발생기를 규제 해제 폐기물로 전환하여 처리하였으며, 스웨덴에서도 건식 연마제염 공정을 이용하여 Ringhals 퇴역 증기발생기를 처리하였다. 미국의 EPRI에서는 Maine Yankee 발전소를 비롯한 많은 원자력 이용 시설을 불화붕산(HBF4)를 제염에로 하여 운영 중인 증기 발생기를 제염하여 운영 효율을 높였으며, Westinghouse 사에서도 LOMI 및 ELOMIX 기술 등을 dfl용하여 Gulf State Utilities 사의 River Band BWR 발전소 등을 처리하였다. 또한 CITROX와 NITROX는 옥살산을 이용하여 PWR과 BWR의 다수 원전을 제염하였으며, 산화 공정으로 AP(Alkaline Permanganate), NP(Nitric Permanganate), HP(Permanganic Acid) 등의 여러 가지 제염 기술이 상용화되어 현재 운영되고 있는 원자력 시설 및 교체·퇴역 시설의 제염에 이용되고 있다. 위의 사례의 공통점으로, 제염 공정에는 대개 산(acid) 용액이 해리되면서 [H+] 이온이 pH를 낮추어 금속 이온의 용해도를 높이고 제염 효율을 증가시키기 때문이다. 그러나 산 용액의 농도가 너무 높거나, 모재의 표면 산화막 및 구조 특성을 고려하지 않고 산 용액을 선택한다면, 제염 후 발생되는 2차 폐기물이 다량으로 발생되어 폐기물 처리에 많은 비용이 들게 된다. 기존의 HF/HNO_3 제염 기술은 제염 효율은 좋지만, 부식성이 강해 균일한 제염 성능을 기대하기 어렵고 적절한 수준의 용해 성능을 초과해 2차 폐기물이 다량으로 발생되는 문제점이 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 보완하기 위해 산(acid) 용액(불산(HF) 및 질산(HNO_3))에 중성염을 혼합하여 제조한 제염 용액 내에서 스테인리스 스틸(Stainless steel) 304 및 인코넬(Inconel) 600의 모재 및 산화 시편에 대한 접촉 시간, 제염제의 농도, 반응 온도 등의 다양한 인자들을 변화시켜 반응 속도를 평가하였으며 이를 바탕으로, 방사성 동위원소(Radioisotope, RI)를 이용하여 산과 중성염의 혼합 용액 내에서 제염 계수를 산출하여 제염 효율을 평가하였다.

2. 실험 방법 및 결과

금속 시편과 혼합 제염 용액간의 농도, 온도 및 접촉 시간 변화에 따른 제염 효율을 도출 및 평가하기 위해 스테인리스 스틸 304(STS 304), 인코넬 600(Inconel 600)을 이용하여 실험을 진행하였다.
본 실험에서 제염 용액을 구성한 산 성분은 불산(HF, assay : 48~51%) 및 질산(HNO_3, assay : 61%)이며, 중성염은 불화나트륨(NaF, assay : 99.9%) 및 질산나트륨($NaNO_3$, assay : 99.9%)을 사용하였다. 불소 이온(F^-)을 포함한 HF와 NaF는 0.25~0.5M의 범위로 제조하고, 질산 이온(NO_3^-)을 포함한 HNO_3와 $NaNO_3$는 0.25~1.0M로 제조하여 사용하였다. 온도 변화를 용이하게 하고 혼합 제염 용액과 금속의 모재 및 산화 시편의 균일한 반응을 촉진하기 위해 항온 교반조를 사용하였다. 제조한 용액은 각각 100 mL씩 분취하여 250 mL 플라스틱 병에 넣었으며, 두 용액이 섞여서 반응하는지 확인한 후, 용액의 변화가 없는 것을 확인하고 각각의 병에 무게를 측정한 모재 및 산화 시편을 투입하였다. 제염 용액과 금속 시편이 들어있는 플라스틱 병을 항온 교반조에 넣고 90℃, 60 rpm으로

설정하여 4시간 동안 30분 또는 1시간 마다 시편과 제염 용액을 분리하여 반응 후 변화된 시편의 무게를 측정하였다. 이전 실험 내용 (HF 0.5M/$NaNO_3$ 1.0M, NaF 0.5M/HNO_3 1.0M 제염 용액과 금속 시편의 제염 효율 비교)을 바탕으로 혼합 제염 용액의 농도를 변화시켜 진행한 실험 결과를 다음 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1은 HF 0.5M/$NaNO_3$ 0.5M 및 NaF 0.5M/HNO_3 0.5M으로 구성된 혼합 제염 용액으로 제염 후 모재 금속 시편의 질량 감소를 시편의 단면적으로 나누어 나타낸 그림이다.

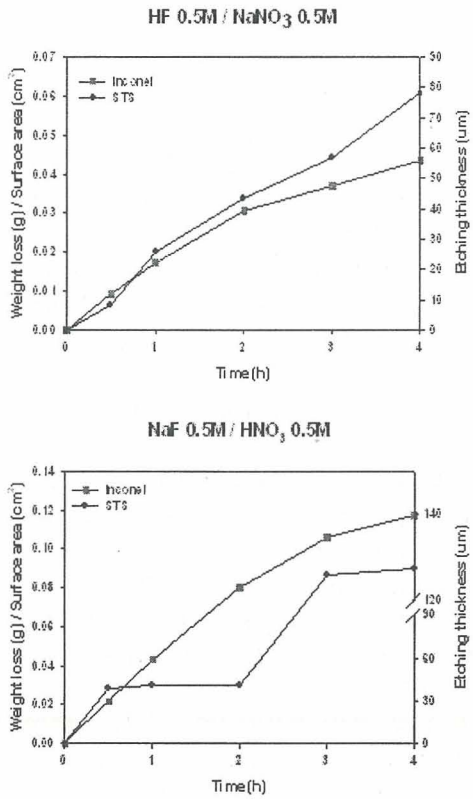

Fig. 1. 90℃에서의 HF/$NaNO_3$ 및 NaF/HNO_3과 반응 후 모재 금속 시편의 단면적 당 질량 감소량

두 그림을 통해 동일한 조건일 때 HF/$NaNO_3$ 혼합 제염 용액보다 NaF/HNO_3 혼합 제염 용액의 금속 모재 시편의 용해율이 더 큰 것으로 나타났다. 이는 HF와 HNO_3의 산도의 차이로 인한 영향으로 보이며, 각각의 제염 용액에서의 금속 시편간의 제염 효율을 비교해 보면, HF/$NaNO_3$ 혼합 제염 용액을 사용하였을 때는 Inconel 600과 STS 304의 용해율은 큰 차이가 없이 비슷하였으나. NaF/HNO_3 혼합 제염 용액을 사용한 결과, Inconel 600의 용해율이 STS 304보다 훨씬 높게 나타났다. 그 이유는 Inconel 600 재질이 STS 304 재질보다 산에 더 취약하기 때문인 것으로 사료된다. 혼합 제염 용액의 농도를 1/2로 감소시켜 금속 모재 시편의 용해율을 살펴본 결과, Fig. 1과 비슷한 경향을 나타내었으며 용해율 또한 Fig. 1의 결과의 약 1/2~2/3 정도로 나타났다. 이를 바탕으로 혼합 제염 용액과 반응 전/후의 시편의 표면 변화를 알아보기 위해 표면 분석 및 SEM, EDS 및 XRD/XRF 분석을 실시하였다.

3. 결 론

본 연구에서는 산과 중성염의 혼합물로 구성된 제염 용액 내에서 Inconel 600과 STS 304 모재 및 산화 시편에 대한 제염 용액의 농도, 반응 시간 및 온도에 따른 용해율을 평가하였다. 실험 결과 HF/$NaNO_3$에 비해 NaF/HNO_3 혼합 용액의 금속 시편의 용해율이 더 높았으며, 각각의 혼합 제염 용액의 용해 특성은 HF/$NaNO_3$는 금속 재질에 상관없이 두 금속 시편 모두 용해율이 비슷한 반면, NaF/HNO_3는 STS 304에 비해 Inconel 600이 용해율이 훨씬 높게 나타났다. 이는 Inconel 재질이 산 용액에 취약하여 나타난 결과라 사료된다.

4. 감사의 글

본 연구는 지식경제부의 공업기반 기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

[1] B.S.COVINO, Jr., J.V. SCALERA, T.J. DRISCOLL, and J.P. CARTER, Dissolution behavior of 304 stainless steel in HNO_3/HF Mixture, Metallurgical Transaction A, Vol.17A, 137-149,1986.