

황산-세륨 용액에서 SUS 304 금속산화물의 제염특성평가

최병선, 윤석본, 이근우, 문제권

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

bschoi@kaeri.re.kr

1. 서론

가압경수로(PWR)의 일차계통은 약 15 MPa의 압력 및 270~310℃의 온도로 closed cycle에서 운전되며, 주요 구성계통 및 기기의 재질은 핵연료 피복관 재료인 지르코늄 합금, 증기발생기 전열관 재료인 인코넬 합금으로 이루어져 있으며, 그 외 다른 주요 기기들의 재질은 내부식성이 우수한 stainless steel로 구성되어 있다. 원자력발전소의 운전 이력이 경과함에 따라 계통 부식에 의해 생성된 방사성 부식생성물(CRUD)은 일차계통 표면에 부착된다. 가압 경수로의 1차 냉각 계통에서 발견되는 산화물은 계통표면에 침착된 산화물과 금속 내부에서 성장한 산화물로 나누어지며 이 두 가지 산화물 내에 존재하는 방사능의 비는 정확하지는 않으나 거의 같은 것으로 보고되고 있다.[1,2]

원자로냉각계통 내에 생성되는 방사성 부식생성물(은 마그네타이트와 니켈페라이트(NiFe₂O₄) 외에, 각종 크롬산화물(FeCr₂O₄, Fe₂CrO₄, NiCr₂O₄) 등으로 구성되어 있는 것으로 알려져 있다. 전처리 제염기술의 성능은 1차 계통에 생성된 부식 산화막의 효과적 제거에 달려 있으며 이 산화막의 조성은 Nickel ferrite와 유사하며 spinel 구조의 비양론적 혼합산화물로 (Fe)_{3-x-y}(Ni)_x(Cr)_yO₄ 형태로 표시된다.[3,4] 현재까지 개발된 주요 화학제염방법은 Fe 산화물 피막을 환원제에 의해서 환원 용해하는 것으로 부식 산화물에서 크롬산화물은 Cr(III)→Cr(IV)로 산화될 때 용해되고 철산화물은 Fe(III)→Fe(II)로 환원될 때 용해된다.

본 연구에서는 물리적, 화학적, 전해화학적 제염기술 중 제염 성능이 우수하고 제염액의 재생이 가능한 황산-세륨 방법을 이용하여 원자로냉각재와 접촉하는 주요 재질인 SUS 304 재질 표면에 형성된 금속산화물의 제염특성을 평가하기 위하여 제염 반응조의 반응온도 및 제염용액의 Ce(IV) 농도를 변화시켜 SUS 304 시편의 무게 변화를 측정하여 평가하여 최적의 제염조건을 선정하였다.

2. 본론

2.1 SUS 304 제염 특성 평가

황산-세륨 제염을 위해 제작한 장치(Fig. 1)를 이용하여 부식 산화막 용해 제거를 위한 반응 조건을 최적화하기 위하여, Ce(IV) 농도 및 반응 온도의 영향을 평가하였다. 실험은 Table-1에 나타난 조건에서 수행하였다. 시험에 사용된 SUS 304 부식 시편은 반경 15mm×높이1.5mm의 크기로 절단하여 사용하였으며, 부식시편의 산화막은 autoclave를 이용하여 EDTA-hydrazine 혼합 용액하에서 45~53 Kg/cm², 270℃ 조건에서 약 72 시간 동안 부식시켜 제조하였다. 황산-세륨 제염 장치는 제염조, 제염액 make-up 조 및 재생조로 구성되어 있으며, 제염조에서는 제염대상 시편의 제염 공정이 수행되고, 재생조에서는 오존(O₃) 접촉을 통하여 Ce(III)의 산화 재생 공정이 수행된다. 제염조 및 재생조는 SUS 304 재질의 Cylindrical type 용기로 제작하였고, 내부 표면은 부식방지를 위해 테프론으로 코팅하였다.

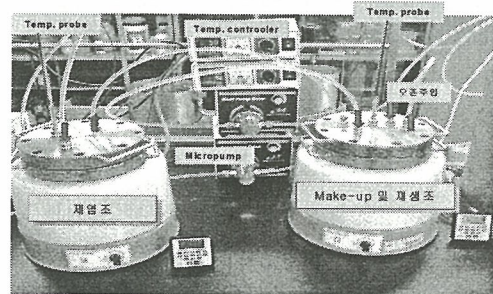


Fig. 1. 황산-세륨 제염 실험 장치.

Table 1. 황산-세륨 제염특성 평가 실험조건.

항 목	조 건
제염액	0.25 M H ₂ SO ₄ Ce(IV)=2, 3.5, 5, 10 mM
제염액 온도	60, 70, 80, 90℃
제염액 사용량	1.2 L
제염조 순환 유량	1.0 L/min
제염 시간	2~6 hr

SUS 304 부식 산화 시편의 제염 특성에 미치는 Ce(IV) 농도의 영향을 평가하기 위하여 Ce(IV) 농도를 2, 3.5, 5, 10 mM의 조건(제염액 온도 80°C)에서 시간에 따른 시편의 무게변화를 측정하여 부식 산화막의 제거율을 구하고 제거특성을 평가하였다. 그 결과 SUS 304의 경우, Ce(IV) 농도 2, 3.5 mM의 조건에서는 제염시간 6시간이 경과하여도 시편의 부식 산화막이 완전히 제거되지 않은 반면, 5 mM에서는 6시간에, 10 mM에서는 4시간에 완전히 제거되는 것으로 나타났다.(Fig. 2, Fig. 3)

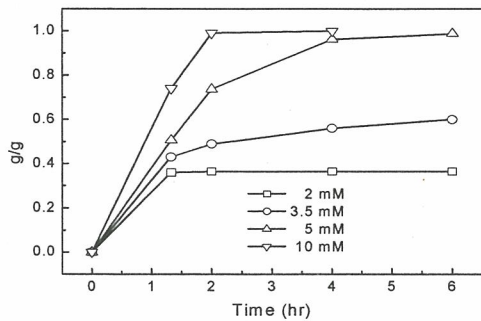


Fig. 2. SUS 304 제염에 미치는 Ce(IV) 농도 영향평가.

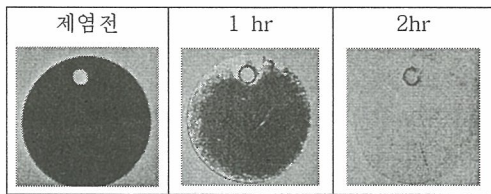


Fig. 3. 황산-세륨 제염 시간별 사진(SUS 304).

황산-세륨 제염에서 반응 온도의 영향을 평가하기 위해, Ce(IV) 농도 10 mM 조건에서 제염액 온도 60, 70, 80, 90°C에서 부식 산화막 제거특성을 조사하였다. Fig. 4에 도시한 바와 같이 SUS 304의 부식 산화 시편에서 제염액 온도가 증가함에 따라 산화막의 제거속도가 증가하는 것으로 나타났다. SUS 304의 경우, 60, 70, 80 °C에서의 제염시간은 2시간으로 조사되었고, 90°C에서는 산화막의 제거에 1.5시간 소요되는 것으로 나타났다. 한편, 황산-세륨 제염에서, Ce(IV) 농도의 영향이 제염액 온도의 영향보다 큰 것으로 확인되었다. 따라서 황산-세륨 제염 방법을 이용한 SUS 304의 부식 산화막 제거를 위해서는 Ce(IV) 농도 10mM, 제염액 온도 60°C이상의 조건으로 충분한 것으로 판단된다.

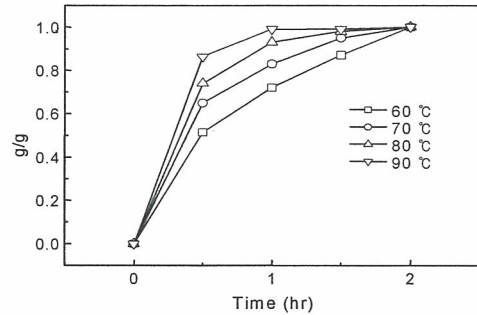


Fig. 4. 황산-세륨 제염에서의 온도 영향 평가.

3. 결론

일차계통 운전환경에서 오염된 SUS 304 산화부식막의 제염특성을 평가하기 위하여 황산-세륨 제염용액에서 제염특성을 평가하였다. 일차계통 운전 조건에서 생성된 금속산화막의 제염을 위한 최적의 제염성능은 확보하기 위해서 운전변수에 대한 이용하여 제염에서 반응 온도 영향을 평가한 결과 제염액 온도가 증가함에 따라 산화막의 제거속도가 증가하는 것으로 나타났으며, 제염의 온도가 80°C 이하에서는 제염 시간은 약 2시간, 90°C에서는 1.5시간으로 평가되었다. 또한 실험조건외 온도범위 조건에서 4시간의 경과 후 금속 표면에 형성된 산화막은 완전히 제거되었다. 한편, Ce(IV) 농도의 영향이 제염액 온도의 영향보다 큰 것으로 평가되었다. SUS 304 부식 산화막 제거를 위해서는 Ce(IV) 농도 10mM, 제염액 온도 60°C 이상의 조건으로 충분한 제염성능을 확보하는 것으로 평가되었다.

4. 감사의 글

This research was supported by the Korea Ministry of Knowledge Economy(KMKE) Grant funded by the South Korean government.

5. 참고문헌

- [1] K. Varga, et al., *Electrochimica Acta* 46 pp 3083-379 (2001).
- [2] G. Hirschberg, et al., *J. Nucl. Mater.* 265, p273 (1999).
- [3] J. N. Saas, et al., *J. Chem. Phys.* 95(1) (1998).
- [4] J.A. Wharton, et al., *J. Electrochem. Soc.* 147, p3294 (2000).