

황산 혼합 제염액에서 SUS 304 금속산화물의 제염특성

최혜민, 최황규, 최병선, 이근우, 문재권

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

chm2005@kaeri.re.kr

1. 서론

대형 방사성 금속폐기물인 피복 증기발생기 절단, 수송 및 처분 등 해체 작업시 수실과 세관 내부 표면에 부착된 부식산화물의 탈리에 의하여 오염이 확산되고 작업자 피폭이 발생한다. 오염 방지 및 피폭 저감을 위해서는 세관 또는 외곽 동체 등에 대한 해체 전처리 제염 기술이 필요하다.

원자로냉각계통 내에 생성되는 방사성 부식 생성물은 마그네타이트와 니켈페라이트(NiFe_2O_4) 외에, 각종 크롬산화물 (FeCr_2O_4 , Fe_2CrO_4 , NiCr_2O_4) 등으로 구성되어 있는 것으로 알려져 있다. 전처리 제염기술의 성능은 1차 제염에 생성된 부식 산화막의 효과적인 제거에 달려 있으며 이 산화막의 조성은 Nickel ferrite와 유사하며 spinel 구조의 비양분적 혼합산화물로 $(\text{Fe})_{x-y}(\text{Ni})_x(\text{Cr})_y\text{O}_4$ 형태로 표시된다. 현재까지 개발된 주요 화학제염방법은 Fe 산화물 피막을 환원제에 의해서 환원 용해하는 것으로 부식 산화물에서 크롬산화물은 $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(IV)}$ 로 산화될 때 용해되고 철산화물은 $\text{Fe(III)} \rightarrow \text{Fe(II)}$ 로 환원될 때 용해된다.

본 연구에서는 원자로냉각계와 접촉하는 SUS 304 제철 표면의 금속산화막에 대한 제염특성을 평가하기 위하여 제염용액의 농도 등의 인자들을 변화시킴으로써 최적 제염 조건을 도출하고자 하였다.

2. 본론

2.1 황산-불화나트륨 용액에서 제염 특성

금속 산화막시편과 혼합 제염 용액간의 농도변화에 따른 제염 효율을 도출 및 평가하기 위해 스테인리스 스틸 304(SUS 304) 부식산화막 시편을 이용하여 실험을 진행하였다.

본 실험에서 제염 용액을 구성한 성분은 황산(H_2SO_4 , assay : 95.0%), 불화나트륨(NaF , assay : 99.9%)을 사용하였다. 시험에 사용된 SUS 304 부식 시편은 반경 15mm×높이1.5mm의 크기로 절

단하여 사용하였으며, 부식시편의 산화막은 autoclave를 이용하여 EDTA-hydrazine 혼합 용액하에서 $45 \sim 53 \text{ Kg/cm}^2$, 270°C 조건에서 약 72 시간 동안 부식시켜 제조하였다. 온도 변화를 용이하게 하고 혼합 제염용액과 금속 시편의 균일한 반응을 촉진하기 위하여 항온 교반조를 이용하였다. 시험은 Table 1. 에 나타난 조건으로 수행하였다.

Table 1. Experimental condition of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaF}$.

항 목	조 건
제염액	0.5 M H_2SO_4 NaF=0.25, 0.5, 1.0 M
제염액 온도	90°C
제염액 사용량	100 mL
제염조 교반 속도	120rpm
제염 시간	2 hr

황산/불화나트륨 혼합 제염용액을 이용하여 SUS 304의 부식 산화막 시편의 불화나트륨의 농도 변화에 따른 제염 용해 특성을 평가하기 위해 황산 0.5M의 농도 조건에서 불화나트륨의 농도를 각각 0.25, 0.5, 1.0 M로 조절하여 제염실험을 수행한 결과 불화나트륨의 농도가 증가 할수록 시간의 경과에 따른 SUS 304의 식각률이 증가하였으며 산화막이 완전히 제거되었다.(Fig. 1)

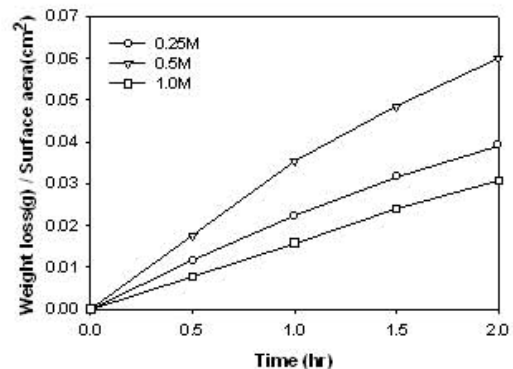


Fig. 1. Effect of the NaF concentration on dissolution of SUS 304.

2.2 황산-세륨 용액에서 제염특성

황산-세륨 제염을 위해 제작한 장치를 이용하여 부식 산화막 용해 제거를 위한 반응 조건을 최적화하기 위하여, Ce(IV) 농도 및 반응 온도의 영향을 평가하였다. 실험은 Table 2. 에 나타난 조건에서 수행하였다. 시험에 사용된 SUS 304 부식 시편은 황산-불화나트륨 제염 용액 사용에 제작된 것과 같다. 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.

Table 2. Experimental condition of H₂SO₄/Ce(IV).

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

SUS 304 부식 산화막 시편의 제염 특성에 미치는 Ce(IV) 농도의 영향을 평가하기 위하여 Ce(IV) 농도를 2, 3.5, 5, 10 mM의 조건(제염액 온도 80℃)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)

3. 결론

오염된 SUS 304 부식 산화막의 제염특성을 평가하기 위하여 황산-불화나트륨, 황산-세륨 제염 용액에서 제염특성을 평가하였다. 황산-불화나트륨용액을 이용한 제염 조건에서는 0.5M 농도의 황산용액에 NaF 농도가 0.25M~1.0M로 증가할수

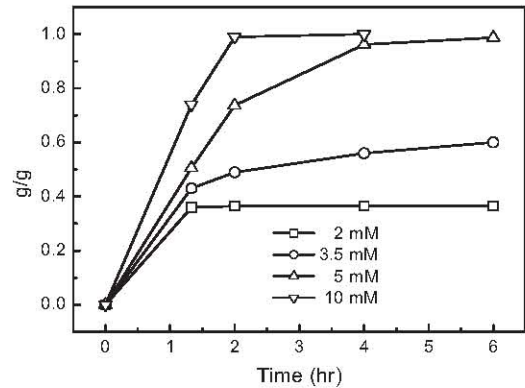


Fig. 2. Effect of the Ce(IV) concentration on dissolution of SUS 304.

록 시간에 따른 SUS 304의 식각률이 증가하였다. 또한 황산-세륨 제염용액에서 황산 농도 0.25M 일 때, 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. SUS 304 부식 산화막 제거를 위해서는 황산 0.5M일 때 NaF 농도 1.0M 또는 황산 0.25M일 때 Ce(IV) 농도 10mM의 제염액 조건으로 충분한 제염성능을 확보하는 것으로 평가되었다.

4. 감사의 글

본 연구는 지식경제부의 공업기반 기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

[1] J. N. Saas, et al., J. Chem. Phys, 95(1) (1998)
 [2] J. A. Wharton, et al., J. Electrochem. Soc. 147, p3294 (2000)