

# HYBRID 제염공정을 이용한 Alloy 690 방사성 오염시편의 제염 성능 시험

김선병\*, 원희준, 박상윤, 정준영, 박정순, 문제권, 최왕규  
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111  
\*sbkim@kaeri.re.kr

## 1. 서론

Ni 합금은 고온 내식성 및 고온 강도가 우수하고 내산화성도 높기 때문에 스테인리스강과 함께 원자력 시스템 기기에 가장 많이 사용되고 있는 합금재료 중의 하나이다. 대표적인 Ni 합금으로 Alloy 600과 690 등이 있으며, 이는 PWR 원전의 증기발생기 전열관 또는 원자로 용기의 상하부 관통관, 가압기 노즐 등의 주재료로 사용되고 있다. 특히 원전 증기발생기 전열관 소재로 주로 사용되는 Alloy 690은 높은 Cr 함량 및 입계탄화물의 고른 석출로 인하여 응력부식 균열 및 마모에 대한 높은 저항성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 그럼에도 불구하고 고온, 고압 조건에서 가동년수가 증가함에 따라 Alloy 690 재료의 성능열화에 따른 기계적 응력과 화학적 부식이 동시에 진행되고, 중성자 조사에 의한 방사성 부식생성물(Co-58, Co-60) 등이 부식산화막에 침적되어 방사능 준위를 증가시키게 된다. 따라서 원전의 유지보수 시 또는 해체 시에 작업자의 피폭저감을 위해 방사성 부식산화막의 제거는 필수적으로 요구되며, 한국원자력연구원에서는 다량의 이온교환 수지를 발생하는 해외 상용기술의 단점을 극복하고 제염폐기물의 처분적합성을 높인 무기산 기조 화학 제염기술(HyBRID, Hydrazine Based Reductive metal Ion Decontamination)을 개발하였고, 다양한 재료 및 부식산화물에 대한 실험을 통해 그 성능을 입증하였다.

본 논문에서는 고리원전에서 인출한 증기발생기 전열관 플러그 방사성 시편에 대한 HyBRID 공정의 제염성능 시험결과를 수록하였고, 제염성능결과의 객관성을 위해 상용으로 사용 중인 프랑스 AREVA사의 CORD 공정을 비교실험으로 진행하였다.

## 2. 본론

### 2.1 제염대상 및 HyBRID 제염제

제염대상 시편은 고리원전에서 인출한 증기발생기 전열관 플러그 시편으로 재질은 Alloy 690 이며, 일차계통수와 접촉한 부분은 Table 1 에서 보듯이 부식산화막이 형성되어 있고, 시편 A와 B 각각의

표면선량은 아래와 같다.

Table 1. Decontamination specimens and surface dose rate

	시편(제염전)	표면선량( $\mu\text{Sv/h}$ )
시편 A		623
시편 B		325

HyBRID 제염제는 hydrazine을 강한 환원 제염제로 사용하고  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액에 의한 산성조건에서 Cu(I) 이온을 배위화합물( $\text{Cu}^+(\text{N}_2\text{H}_4)$  또는  $\text{Cu}^+(\text{N}_2\text{H}_5^+)(\text{SO}_4^{2-})_2$ )의 촉매로 사용한다. 형성된 배위결합물은 hydrazine 이 Cu(I) 이온의 전자를 마그네타이트의 ferric ion으로 전달시켜 ferrous ion으로 환원시키는 가교역할을 하며, 그 결과 제염속도가 증가하는 것으로 기존 연구에서 확인되었다. 제염제의 조성 및 조건은 Table 2에 요약하였고, 본 실험에서는 산화-환원 제염을 3차례 진행하였다. 제염성능의 분석은 표면선량 및 Multichannel Analysis(MCA)를 통해 수행하였고, 0.5 L bottle에 시편을 함침하여  $95^\circ\text{C}$ 에서 제염을 진행하였고, 각 단계별로 8 시간씩 진행하였다. pH 조절제로  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 사용하였다.

Table 2. Conditions of decontamination chemicals and operation

구분	내용	HyBRID	CORD
산화 제염	제염제 조성	6.33 mM $\text{KMnO}_4$	6.33 mM $\text{KMnO}_4$
	pH	2.3	2.3
	시간	8시간	8시간
환원 제염	제염제 조성	0.05 M $\text{N}_2\text{H}_5^+$ 0.5 mM $\text{Cu}^{2+}$	2000 ppm $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$
	pH	3	1.9
	시간	8시간	8시간

### 2.2 제염성능 분석

HyBRID 제염공정의 경우 표면선량의 변화는 초기

623  $\mu\text{Sv/h}$  에서 산화-환원 3 cycle 제염 후 97.5  $\mu\text{Sv/h}$  로 감소하였고, CORD 제염공정은 초기선량 325  $\mu\text{Sv/h}$ 에서 3 cycle 제염 후 98.3  $\mu\text{Sv/h}$  으로 감소하는 것을 확인하였다. 시편 표면의 부식산화막은 Fig. 1 에서 보듯이 제염 cycle이 진행될수록 현저히 감소함을 알 수 있었으나, HyBRID 와 CORD 공정을 3 cycle 적용하였음에도 불구하고 시편 하단부 응력부식에 의한 산화막은 상당부분 제거되지 않았음을 확인하였다. MCA 분석결과에 의한 제염성능은 Fig. 2에 나타내었다. 산화-환원 3 cycle 제염 결과 HyBRID 제염의 경우 약 80%(DF 5.03) 제거, CORD 제염의 경우 약 65%(DF 2.96) 제거 결과를 보였다.

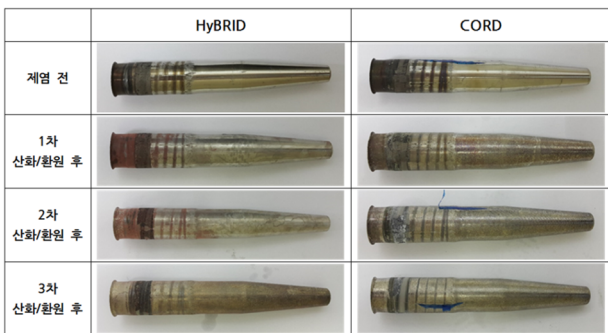


Fig. 1. The oxide of specimen at each stage.

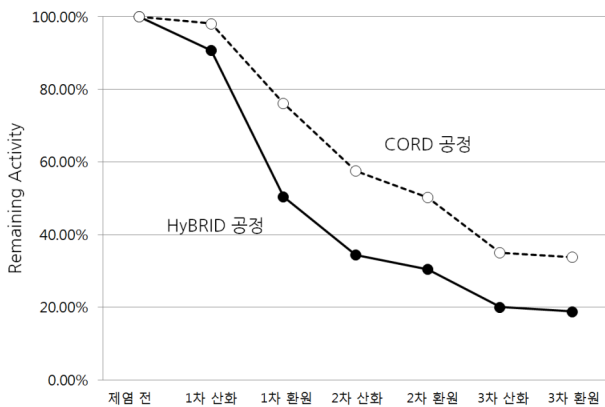


Fig. 2. Comparison of decontamination between HyBRID and CORD.

### 3. 결론

고리원전에서 인출한 증기발생기 전열관 플러그 (Inconel-690 sealing assembly)에 대하여 NP 산화공정과 함께 HyBRID 환원공정에 의한 hot test를 수행하였고, 우수한 제염성능의 비교검증을 위하여 해외 상용 CORD 환원공정 실험을 수행한 결과 HyBRID 제염공정의 경우 Co-60 기준 DF 5.31,

CORD 공정의 경우 DF 2.96의 제염결과를 얻었고, 이는 HyBRID 공정이 CORD 대비 약 15% 제염성능이 우수함을 보여준다. 추후 진행될 hot-test의 경우 응력부식산화막의 제거를 고려한 공정조건 및 제염제 조성이 결정되어야 할 것으로 보인다.

### 4. 감사의 글

이 논문은 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2012M2A8A5025655).

### 5. 참고문헌

- [1] H.J. Won, et al., "Dissolution of Magnetite by the Hydrazine Base Solution", Proc. of Transactions of the Korean Nuclear Society Spring Meeting, 235, Gwangju (2013).
- [2] R. Gilbert, and L. Ouellet, "Dissolution of metal oxides accumulated in nuclear steam generators: Study of solutions containing organic chelating agents", Nuclear Technology, 68, 385-394 (1985).