가압경수로 일차계통 제염을 위한 HYBRID 제염 폐액처리 최적화

박상윤[1*], 김선병[1], 원휘준[1], 최왕규[1], 문제권[1], 정준영[2]
[1]한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
[2]충남대학교 화학공학과, 대전광역시 유성구 대학로 99
*nsypark@kaeri.re.kr

1. 서론

가압경수로 일차계통 및 부품 제염시 발생되는 액체 폐기물 내에는 Co-60, Co-58 및 Cs-138등의 방사성 물질과 함께 산화막에서 용해된 Fe^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+} 들이 1차 폐기물로 존재하고, 제염제에 포함된 K^{+}, Mn^{2+} 등의 양이온과 산도 조절제 및 제염제에 포함된 각종 음이온들이 이차 폐기물로써 존재하게 된다. 제염 폐기물 처리에서는 이들 금속이온들과 음이온 및 잔류 제염제를 용액으로부터 제거해야 한다. 상용 CORD 공정에서는 폐기물을 최소화하기 위하여 산화제염제로 사용되는 $KMnO_4$를 $HMnO_4$로 대체하였으며 제염후에 잔존하는 oxalic acid는 UV/H_2O_2 공정에서 분해 처리함으로써 oxalate를 제거하여 음이온교환 수지의 사용량을 최소화시켰다[1]. 그럼에도 불구하고 잔존하는 nitrate나 Mn^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+} 등의 금속이온을 제거하기 위하 많은 양의 이온교환 수지가 필요하다. 또한 국내 원전 RCP제염에서 사용하고 있는 CITROX 제염기술에서도 많은 양의 이온교환 수지가 발생되고 있다. 즉 RCP 1기를 1회 제염할 때마다 약 420 L의 이온교화 수지가 발생된다[2,3]. 이와 같은 이온교환 수지는 시멘트고화 처리방법이 없어서 처분장으로 보내지 못하고 원전 부지 내에 보관 중에 있는 실정이다. 또한 기존 제염제에 포함되었던 EDTA 등의 유기물들은 처분 안전성 등의 문제로 인하여 처분장 수용성이 극히 나쁘다.

본 연구에서는 폐기물 최소화 및 처분장 수용성을 증진하기 위한 HYBRID(HYdrazine Based Reductive metal Ion Decontamination) 제염공정의 폐액처리 최적화 방안을 논하였다. 이온교환 수지의 사용을 최소화하기 위하여 침전공정을 도입하여 금속이온 및 sulfate를 침전시켰고 이들의 최적 고액분리 방안을 검토하였다. 원전 폐로시 일차계통 제염이나 유지, 보수시 부품제염에 이 기술을 적용할 경우 이온교환 수지의 사용량을 상용제염공정에 비해 현저히 줄일 수 있을 뿐만 아니라 폐기물 처분장 수용성이 용이함을 밝혔다.

2. 본론

2.1 HYBRID 제염폐액의 특성

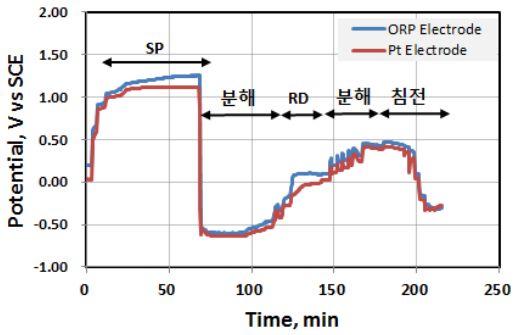
HYBRID 제염제를 활용한 제염시 산화제염제는 기존 공정인 NP(nitric acid permanganate) 대신에 SeP(sulfuric acid permanganate)를 사용한다. SeP를 사용한 산화제염후에는 환원제염을 적용하기 전에 잔류 $KMnO_4$를 파괴한 후 환원제염제를 주입하여 환원공정을 적용하기 때문에 용액 내의 이차 폐기물로써 K^{+}와 Mn^{2+}가 존재한다. 환원제염제는 hydrazine이 주 제염제이며 촉매제로써 소량의 Cu^{2+}이온이 첨가된다. 일정시간의 환원제염공정 적용 후에는 hydrogen peroxide를 첨가하여 용액 중에 잔존하는 hydrazine을 분해하게 된다. 그러므로 환원공정에서 발생되는 이차 폐기물은 Cu^{2+}이온과 sulfate가 된다. Table 1은 제염 후 처리해야할 전형적인 폐액조성을 나타낸다.

Table 1. Chemical composition of typical liquid waste in th HYBRID process

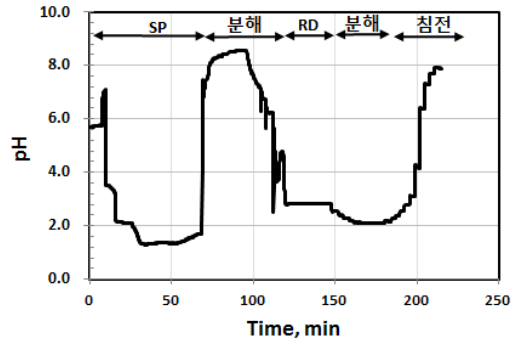
Species	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	K^{+}	Mn^{2+}	SO_4^{2+}
[c], ppm	25	25	12	32	256	348	3700

2.2 정밀 공정제어

상술된 바와 같이 HYBRID 제염공정에서는 산화단계 → 산화제파괴 → 환원단계 → 환원제 파괴 등의 단계를 거치며 제염효과를 높이기 위해 이 공정을 반복하는 제염공정이다. 그러므로 공정수의 공급은 공정초기에 1회에 한하며, 이차 폐기물을 최소화하기 위해서는 각 단계에서 정확한 양의 화학제가 투여되어야 한다. 특히 파괴 및 침전 단계에서 과량의 화학제 투여는 폐기물 증가의 요인이 된다. 제염 공정제어는 산화한원 전위, pH, 전도도 등으로 가능하며, Fig. 1은 ORP 전극 및 Pt 전극을 활용한 산화환원전위 측정 결과(a) 및 pH측정 결과(b)를 보여준다. 이 그라프에서 산화환원 전위와 pH 측정 결과를 활용하여 각 단계의 종료시점을 정확히 결정할 수 있었다.



(a) Redox monitoring



(b) pH monitoring

Fig. 1. Typical Redox potential monitoring(a) and pH monitoring(b).

2.3 침전법

제염용액의 산도를 조절하기 위하여 첨가하는 산은 질산 및 황산 등이 사용된다. 질산 첨가시 폐액에 존재하는 nitrate는 음이온교환 수지 사용량의 증가를 야기한다. 반면에 황산을 사용할 경우는 $BaSO_4$가 쉽게 침전되므로 침전물을 고액분리 함으로써 폐기물 감량에 큰 장점이 있다. 황산이 포함된 제염 폐액에 $Ba(OH)_2$를 첨가하여 $BaSO_4$ 침전이 형성될 때 용액의 pH가 8 이상의 염기성 용액이 되기 때문에 용액중에 존재하는 Co-60등의 방사성 이온들도 공침전하여 제거되며 용해도 이하의 극미량의 금속이온들만 이온교환 수지로 정화함으로써 폐기물 발생량을 최소화 할 수 있다. 침전 반응 후 상등액을 분석한 결과 모든 금속이온 및 sulfate는 99% 이상 제거됨을 확인하였고, K^+ 이온은 50~55% 제거됨을 확인하였다. 그러므로 용해도 이하 극미량의 금속 이온들과 K^+ 이온의 제거를 위한 이온교환 수지가 필요하게 된다.

2.4 최적 고액분리 방안

본 공정에서는 이온교환 수지의 양을 현저히 줄일 수 있는 방법이기는 하나 대부분의 방사성 물질이 침전된 슬러지 내에 존재하기 때문에 슬러지의 고액분리 공정이 매우 중요하고 원격조작 및 자동화공정이 필요하다. 본 공정의 고액분리 방법으로써 원심분리기, filter press 및 candle filter를 검토하였다. 원심분리 방법에 의한 고액분리는 원격조작 및 자동화에는 큰 장점이 있으나 입자의 크기에 제한이 있어서 본 연구에 적용이 불가능하였고 filter press와 candle filter를 활용하여 고액분리 실험을 수행하였다. 모의 제염 폐액을 활용하여 고액분리 실험을 수행한 결과 양호한 케익이 형성하여 고액분리가 가능하였고, K^+ 이온을 제외한 모든 금속이온이나 제염제들은 99% 이상 제거되었음을 확인하였다.

3. 결론

HYBRID 제염공정의 제염폐액처리 최적화를 위한 일련의 실험이 진행되었고 처리공정에서 BaSO4 침전공정을 도입함으로써 처분장 수용성이 어려운 이온교환수지 사용량의 최소화 가능성을 확인하였다. 상용공정에 비해 이온교환 수지의 사용량을 1/4 이하로 줄일 수 있을 것이다.

4. 감사의 글

본 연구는 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(원자력연구개발사업 No. NRF-2012M2A8A5025655).

5. 참고문헌

[1] R. Riess, S. Oder and J. Kysela, “Decontamination and Steam Generator Chemical Cleaning” LCC5 Special Topic Report (2009).

[2] 정진태, 서범철, 엄익철, 최규철, 백원종, “방사성 물질에 오염된 원자로냉각재펌프 내장품 희석식 활학제염 방법”, 제10-0856944 (2008).

[3] 정진태, 백원종, 엄익철, 서범철, 오상권, 오창훈, 이용선, “방사성 물질에 오염된 기기에 대한 화학 제염장치”, 공개반호 제10-2004-0013784 (2004).