

放射能汚染 除去技術과 經驗(V)

Decontamination Techniques and Experiences (V)



梁 慶 麟 (韓國에너지研·原子爐化學研究室長)

〈承 前〉

3.7.2.2. LOMI 化學除染技術

低-酸化態-金屬이온(Low Oxidation State Metal Ion ; LOMI)試藥은 英國의 Berkeley Nuclear Laboratories에서 수행된 金屬酸化物溶解에 관한 基礎的인 化學을 試驗하기 위한 英國의 Central Electricity Generating Board (CEGB) 및 美國의 Electric Power Research Institute(EPRI)와의 共同研究課題에서 개발되었다.

鐵, 니켈, 크롬의 酸化物들을 효과적으로 溶解시킬 수 있는 低濃度 化學試藥工程의 필요성 이 이들 酸化物의 溶解에 관한 力學과 機構에 대한 研究를 촉구하였다. 의심할 여지없이 強酸 또는 強力한 키레이트劑가 마련해 주는 높은 熱力學的 溶解度는 原子爐 酸化物들을 實際使用에서 합당한 충분히 높은 溶解率로 溶解시키기에 충분하지 못한 것 같다.

이들 金屬酸化物의 신속한 溶解의 열쇠는 主金屬成分의 酸化狀態를 변화시키는데 있다. 크롬이 풍부한 酸化物은 보통 높은 알칼리용액에서 과망간산에 의하여 酸化物 格子에 있는 Cr^{3+} 가 Cr^{6+} 로 酸化되어 Chromate로서 溶液으로 가게 된다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다.

輕水型 原子爐(LWRs)에서 생성되는 酸化物은 酸化性 化學環境인 BWR 또는 環元性 化學環境인 PWR을 막론하고 堆積된 酸化物 格子에 존재하는 主 陽이온은 Fe^{3+} 이온이다. 이 事實은 LWRs에 堆積된 酸化物은 강한 環元劑로 공격함으로서 해체할 수 있으며, 이것은 재래식 酸洗滌技術에서와 같이 陽子에 의한 공격에 의 존하는 것 보다 더 효과적인 堆積物의 溶解方法이 될 것이라는 것을 암시해 주고 있다.

1977년에 Bradbury는 環元劑인 thioglycollic acid와 sodium dithionite가 α -haematite를 強酸보다 훨씬 迅速하게 溶解시킨다는 것을 발견하였다. 그후 이 전제는 수 많은 酸化-環元系에 적용되었다. 酸化物의 溶解率은 1-電子-環元劑인 V^{2+} , Cr^{2+} , HSC_2COOH 그리고 $Na_2S_2O_4$ 에서 酸化-環元 電位에 관계없이 가장 큰 값이 얻어졌다. 즉, 溶解過程은 熱力學的 環元力보다는 速度論의 機構에 더 예민함을 알 수 있었다.

1-電子-環元劑는 한개의 電子가 移動反應을 수행함으로서 安定된 狀態가 되는 것이다. 예를 들면, Cr^{2+} 는 한개의 電子를 남에게 줌으로서 溶液內에서 安定한 Cr^{3+} 가 된다. Cr^{3+} 의 環元이 더 이상 계속되어 安定한 Cr^{6+} 이온이 생

성되려면 3개의 또 다른 電子의 제거가 필요하다. 이것은 熱力學的 見地에서 볼 때 아주 강력한 酸化劑의 존재없이 기대할 수 없다.

1-電子-環元劑가 Fe^{3+} 을 갖고 있는 酸化物의 溶解에 적합한 것은 $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ 의 環元過程에서 각 過程마다 오직 한개의 電子만이 필요하기 때문이다. 多-電子-酸化-環元過程에서는 複合의인 Fe^{3+} 群을 공격하게 되므로 反應이 迅速하지 못하다.

鐵이 풍부한 酸化物의 環元性 溶解는 잘 알려진 현상이다. 첨가한 環元劑가 없을 때에는 基質金屬이 필요한 環元電位를 공급하게 된다.

이와 같은 현상은 酸, 塩素 등의 존재하에서 基質金屬의 點蝕을 초래하게 된다. 한편 低濃度 錯化劑의 존재하에서와 같은 過程은 基質金屬의 特定 酸化物의 방출을 병발하게 된다. 즉, 이것은 oxalic acid와 기타 錯化酸을 사용하는 除染工程에서 일어나는 현상이다. 溶液에 강한 環元劑를 첨가하면 이 過程은 억제되고 酸化物은 基質金屬의 소모없이 완전히 溶解된다. 따라서 LOMI除染에서는 腐蝕 또는 再堆積은 문제가 되지 않는다.

LOMI試藥은 두가지의 基本成分으로 되어 있다. 즉, 環元性 金屬이온과 錯化劑이다. 金屬이온과 錯化劑사이에 형성된 錯化物이 活性 L-OMI試藥이다. 鐵이 풍부한 酸化物을 溶解하려면 環元劑는 酸化物에 있는 Fe^{3+} 이온과 필수적인 電子-轉移-反應을 수행할 수 있도록 충분히 강력해야 한다. 그리고 環元劑는 효과적인 反應率로서 이 機能을 수행할 수 있어야 한다.

이와 같은 試藥의 예로서는 ($Cr^{2+} + \text{bipyridyl}$), ($Fe^{2+} + \text{EDTA}$), ($V^{2+} + \text{picolinate}$) 등이 있다. 과잉의 錯化劑를 첨가하여 溶解된 酸化物을 적용 pH(즉 >4)에서 溶液中에 있도록 한다. 많은 다른 이와 같은 結合들이 Fe^{3+} 가 主成分인 酸

化物, 즉 Fe_2O_3 (BWR燃料), Fe_3O_4 (BWR配管表面), $NiFe_2O_4$ (PWR燃料 및 循環物) 그리고 15~20%까지의 Cr이 치환된 ferrites를 溶解시키는데 효과적이다. 적은 量의 기타 金屬이온들, Co, Mn 등도 또한 쉽게 溶解된다.

合成한 酸化物 α -haematite, Fe_3O_4 , $Fe_{3-x}Ni_xO_4$ ($x=0.4 \rightarrow 1$) 그리고 $Fe_{2.35}Cr_{0.15}Ni_{0.5}O_4$ 를 갖고 低-酸化態-金屬이온 Cr^{++} 와 V^{++} 및 錯化劑 2,2'-bipyridyl과 picolinic acid(적절한 錯化力을 가지면서 迅速한 熱分解를 일으키지 않음)로서 수행한 시험결과는 다음과 같다.

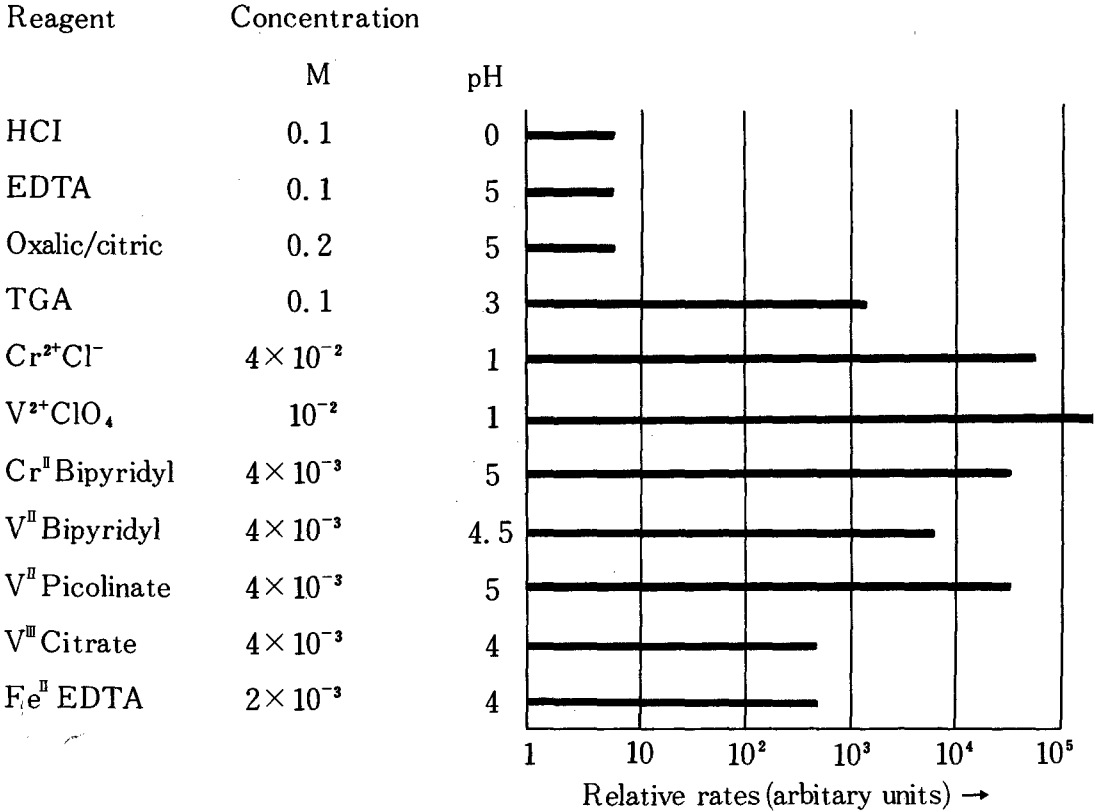
酸化物의 溶解는 Cubic rate法則을 따른다. 즉, 球形粒子的 表面積에 比例한다. 相對的인 溶解率은 그림 1에 있다. 예외없이 環元劑工程이 陽子에 의한 攻撃 또는 강한 錯化劑만에 의존하는 것보다 迅速하게 酸化物을 溶解시킨다.

$V^{++}/2,2'$ -bipyridyl工程은 1×10^{-2} 의 濃度로 사용하여도 재래식 Citrox劑보다 4×10^4 배의 溶解率을 보여준다. 이와 같은 현상은 堆積된 酸化物의 迅速한 溶解의 열쇠는 효과적인 環元工程에 의한 공격임을 명백하게 지적해 주는 것이다.

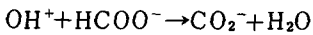
가장 효과적인 溶解劑는 Cr^{++} bipyridyl, V^{++} bipyridyl 그리고 V^{++} picolinate로 판명되었다. ^{60}Co , $0.5 \times 10^6 \text{ rads} \cdot \text{h}^{-1}$ 를 사용한 放射線에 대한 安定性 試驗에서 2,2'-bipyridyl은 短時間의 照射에 의해서 重合을 일으켜 炉心外 또는 제거한 장비에 대해서만 사용할 수 있음이 밝혀졌다. 반면에 picolinite acid는 높은 照射率에서 10~20時間의 半減期를 갖고 있다. 이 값은 전체 原子炉의 除染에 사용하는 試藥인 EDTA와 NTA의 半減기와 같은 것이다.

錯化劑의 分解는 물의 放射線分解로 생성된 酸化性 化學種, H^+ , OH^- , HO_2 , H_2O_2 들이 低酸化態 金屬이온을 공격함으로써 일어난다. V^{++} 金屬이온은 과잉의 formate의 첨가로서 酸化性

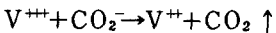
(그림 1) Dissolution of Simulated Reactor Oxides-Nickel Ferrite



化學種의 공격으로 부터 보호될 수 있음이 발견되었다. formate는 다음과 같은 反應에 의해서 酸化性基를 없애 버린다.



CO₂⁻는 계통내에 있는 V^{III}을 環元시켜서 低酸化態 V^{II}을 재생시킨다.



實驗室 段階를 넘어서 전체 原子炉 系統에 적용하기 위한 특정 試藥이 개발되었다. 이것이 Vanadous picolinate/formate工程이다. 여기에서 錯化物 V(pic)₃⁻은 環元劑이다. 그리고 formic acid/formate의 緩衝溶液이 非 攻擊의 媒體로서 사용된다.

V^{II}picolinate/formate工程은 迅速하게 堆積酸化物을 낮은 濃度로서 (0.1% 全體溶液) 溶解시키고 적절한 放射線 및 熱에 대한 安全性을

가지며, 炉心에서의 酸化性 化學種의 공격 대상 성분인 V^{II}은 放射線에 의하여 再生되므로 이 除染工程에 대한 연구에 초점이 맞추어졌다.

Vanadous picolinate는 그의 낮은 濃度로서 酸化物을 迅速하게 溶解시키고, 鐵 溶解에 대한 그의 酸化-環元電位는 免疫領域에 가깝기 때문에 系統-構成材料에 대한 腐蝕은 아주 적을 것으로 예상되었다. 腐蝕試驗 結果는 表1과 같다.

대부분의 合金에서의 均일한 腐蝕率은 측정이 어려울 정도의 낮은 값을 보여주고 있다. 그러나 AISI 410과 연철에서는 상당한 腐蝕이 발견되었다. 그의 腐蝕에 대한 민감성으로 인하여 잘 알려진 合金인 AISI 410의 경우 LOMI에서의 腐蝕率은 6% TURCO 4521에서 보다

〈表 1〉 Materials Corrosion in LOMI. Reagents

Metal	Area /cm ²	Wt.Lo-ss/mg	Penetration/ μ m	Rate μ m/hr
AISI 410	10	13.9	1.5	0.47
	10	13.5	1.5	0.47
	10	19.0	2.1	0.66
EN2 Carbon S	10	18.3	2.0	0.62*
	10	9.3	1.0	0.31*
	10	20.7	2.7	0.72*
AISI 321	10	0.0	0.0	0.00
	10	0.0	0.0	0.00
	10	0.0	0.0	0.00
AISI 304	10	0.0	0.0	0.00
Inconel 600	8	0.0	0.0	0.00
Incoloy 800	10	0.0	0.0	0.00
Zircaloy 2	11	0.0	0.0	0.00
AISI 321/410	-	0.5	0.01	0.002
AISI 321/EN2 Weld	-	0.5	0.02	0.004

Conditions : (V^{++}) = $2 \times 10^{-3}M$ (initially)
 (Pic) = $1.7 \times 10^{-2}M$
 PH = 5.0 - 5.3
 Temperature 80°C
 Run time 3.2hour

*Corrosion of EN2 occurs only when the V^{++} is exhausted; corrosion rate guated is the average for the wholf experiment.

적어도 1/10은 적은 것이었다.

연철(ENZ)에 대한 腐蝕은 LOMI의 環元力이 다 소모되어 없어졌을 때에만 발생하였다. 즉, 모든 V^{++} 가 V^{+++} 로 전환된 후에 일어났다. 이 段階에서 정상적이면 除染은 종료된다. 그러나 만일에 LOMI가 系統에 남아있으면 연철은 6% TURCO 4521에서와 같은 정도의 부식을 초래하였다. Incoloy 800, Inconel 600 그리고 Zircaloy-2는 LOMI에 의해서 腐蝕되지 않는다.

熔接試片에 대한 腐蝕試驗이 AISI 410/321, AISI 121/316, AISI 316/316 그리고 AISI 316

/연철에 대하여 수행되었다. 연철의 경우에만 약간의 가벼운 點腐形態의 腐蝕이 발생하였다.

이 현상은 V^{++} 가 모두 소모된 LOMI에서 일어난 것 같다. LOMI에 의한 腐蝕은 TURCO에서 발생하는 것과 비교해 볼때 문제가 되지 않을 정도의 낮은 것이었다.

LOMI除染의 典型的인 條件은 다음과 같다.
 Vanadous picolinate/Formic acid; ($V^{++}(\text{pic})_3$)
 V^{++} ; $2 \sim 4 \times 10^{-3}M$
 picolinic acid ; $1 \sim 2 \times 10^{-2}M$
 Formate ; $1 \sim 2 \times 10^{-2}M$
 pH ; 4~5
 Temperature ; 80°C

LOMI除染에서 사용되는 이온-交換-浮化는 H^+ 型的 強酸性 陽이온 交換樹脂에서 picolinic과 formic acid를 통과시키면서 金屬이온들은 용이하게 有機溶劑로 부터 제거된다. OH^- 型的 強한 또는 中間程度의 鹼基性으로 강하게 결박된 陰이온 交換樹脂는 高純度の 최종 浮化液을 갖다 준다. 陽이온과 陰이온 床을 계속해서 한번 통과시킴으로서 Fe, Co, Ni, Mn, Zn, V과 Na은 100%의 효율로 제거된다. Cr은 만약에 溶液이 뜨거우면(65°C) 50%의 효율이다. Cu는 不溶性 物質로 생성되어 濾過에 의해서 제거된다.

LOMI試驗은 空氣에 대하여 예민하다. 그리고 그의 分解는 여러 金屬表面에 의하여 촉진된다. 이러한 理由때문에 除染될 系統은 脫氣하여야 하고 試藥은 플라스틱 또는 유리 용기에 저장하여야 한다.

우선 除染될 系統을 脫氣한 picolinic酸溶液으로 채우고 알칼리로 pH를 조절한 후에 80°C에서 循環시킨다. Vanadous formate의 진한 溶液을 첨가하여 Vanadium의 최종 濃도가 溶解시킬 酸化물에 있는 鐵의 양과 같은 양이 되도록 한다. 除染이 충분히 완료될때 까지 循環

시킨후에 系統을 混合床 이온交換樹脂로된 浮化系統으로 연결하여 試藥과 溶解된 放射能을 제거한다. 試藥은 PWR에서 反應度 調節을 위하여 존재하는 硼酸의 영향을 받지 않는다. 放射線에 의한 낮은 酸化狀態로의 再生의 利點을 취하려면 系統에 대한 과잉의 formic acid의 공급이 再生作用의 反應生成物인 CO_2 의 제거와 함께 필요하게 된다.

低-酸化狀態 試藥은 在庫試藥으로서 갖을 수는 없다. 따라서 除染工程 개시 직전에 제조하여야 한다. 이 제조는 높은 酸化狀態 試藥의 電氣化學的 環元으로 이루어 진다. 이 제조에는 두가지의 가능한 방법이 있다. 하나는 Vanadyl Sulphate, $VOSO_4$ 를 갖고 시작한다. 이 방법은 다음과 같은 電池를 이용해서 電氣分解를 한다.

-Pb sheet/ $VOSO_4 : H_2SO_4 // H_2SO_4 / Pt$ gauge

이 方法은 VSO_4 를 2M까지의 濃度로 생산한다. sulphate이온은 陰이온 交換에 의해서 formate와 대체되어 $V^{2+}(HCOO^-)_2$ 가 생성된다.

陰이온 交換을 피하는 제조 방법은 formic acid에 있는 V_2O_5 를 전기분해 한다.

-Pb sheet/ $V_2O_5 : HCOOH // HCOOH / Graphite$

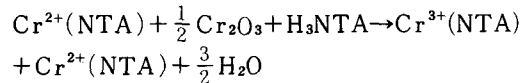
이 方法은 $V(HCOOH)_2$ 을 0.4M까지의 濃度로 직접 생산한다. 따라서 sulphate에 의한 汚染의 가능성이 제거된다.

PWR에서 損傷되지 않고 基質金屬에 硬固하게 附着되어 있는 不動態 被膜의 酸化物은 格子에 많은 量의 Cr^{+++} 을 포함하고 있다. PWR에서 除染係數 2 이상을 얻으려면 이 不動態 被膜의 溶解가 반드시 이루어져야 한다.

酸化物에서의 Cr^{+++} 의 비율이 증가하고 Fe^{+++} 의 비율이 감소됨에 따라 Vanadous/picolinate 試藥의 酸化物 溶解能力은 낮아진다. 이 현상은 V^{++}/V^{+++} picolinic acid系의 酸化-環元電位가 Cr^{+++} 을 Cr^{++} 로 環元시킬 수 있도록 충분히 낮지 못하기 때문이다.

제자리에서 성장한 酸化物을 溶解하기 위해서는 두가지 개발방법의 길이 있다. 하나는 環元系를 수정하여 酸化-環元電位가 Cr^{+++} 을 環元하는데 적절하게 하는 것이고, 다른 하나는 低濃度 酸化系를 개발하여 酸化物 格子를 Cr^{3+} 를 Cr^{6+} 로 酸化시킴으로서 공격하는 것이다.

PWR酸化物을 1段階로 溶解시킬 수 있는 새로운 環元性 溶解劑가 현재 개발중에 있다. 이 試藥은 Cr^{2+} 또는 V^{2+} 를 갖고 높은 酸化狀態에서 安定하며 Vanadous picolinate보다도 강한 熱力學的 環元力을 가진 錯化物이다. 예를 들면, 錯化物 $Cr^{2+}(NTA)$ 는 강한 環元劑이다. 이것은 $NiFe_2O_4$ 와 Cr 을 함유한 ferrites을 $V(pic)_3$ 보다 훨씬 빠르게 溶解시킨다. 이것은 Cr_2O_3 도 環元性 過程에 의하여 溶解시킨다. 이 溶解反應은 連鎖反應이며 反應의 生成물은 또 다른 Cr^{2+} 이온이 된다. 理想的인 상태하에서 試藥은 定量的으로 필요한 量보다도 적은 量을 가하여도 충분한 量의 試藥이 존재하게 된다. 反應은 다음과 같다.



이 試藥은 高温에서 더욱 효과적이다. 그러나 이와 같이 강한 環元劑는 물을 環元시키면서 점진적으로 分解된다. 따라서 安定性에 관한 연구가 계속되고 있으며 쓸만한 溶解率을 갖고 있는 또 다른 金屬이온/錯化物 雙을 찾아내기 위한 노력이 계속되고 있다.

Mn^{+7} 의 酸性溶解 MnO_4^- 酸에 기초를 둔 低濃度 酸化處理가 Chromium이 풍부한 酸化物을 溶解시키는 능력이 있다는 것은 잘 알려진 사실이다. 현재 제자리에서 성장한 酸化物, 즉 Chromium이 풍부한 酸化物을 溶解할 수 있는 高-酸化態-金屬이온(High Oxidation State Metal Ion; HOMI)을 확인하는 노력이 계속되고 있다.