

化學除染에 의한 逆止밸브의 再使用

*鄭宗憲 · 崔王圭 · 元輝俊 · 沈竣輔 · 吳元鎭

韓國原子力研究所

Recycling of Safety Check Valves Contaminated with Radioactivity by Chemical Decontamination

*Chong-Hun Jung, Wang-Kyu Choi, Hui-Jun Won, Joon-Bo Shim and Won-Zin Oh

Korea Atomic Energy Research Institute

요 약

원전 안전주입계통 역지밸브의 유지보수 작업과 관련하여 작업자 방사성 피폭저감과 고가 부품의 재사용을 위해 방사능으로 오염된 이들 밸브를 화학제염법으로 제염을 수행하였다. 화학제염 후 역지밸브 내부 틈새에 잔류한 미세 고형입자를 제거하기 위해 초음파세척을 병행하였다. 역지밸브 disk arm holder를 사용한 사전 시험결과를 토대로 제염공정과 제염시약량을 결정하였으며 제염에 의한 부식산화물 용해거동, 방사능 제거거동과 재료부식거동을 조사하였다. 화학제염에 이은 초음파 적용결과, 초기 방사능의 93~95%가 제거되었으며 역지밸브 구성재질인 Type 304 stainless steel, Inconel-600 및 Stellite-6 에 대한 일반부식량은 각각 2.1×10^{-2} , 6.0×10^{-2} 및 1.7×10^{-2} mil 로써 일반부식 허용한계치의 3.3%, 24.0% 및 2.7% 수준을 나타내어 제염효과와 재질건전성 면에서 효과적이었다.

주제어: 역지밸브, 화학제염, 부식산화물, 제염계수, 부식률, 재사용

ABSTRACT

Chemical decontamination techniques have been employed to reuse the high cost check valves contaminated with radioactivity and to reduce the radiation exposure during the inspection and maintenance work of safety injection system containing check valves. After chemical decontamination, an ultrasonic treatment was conducted to remove the fine solid particles retained in the crevices of check valves. The decontamination process conditions and the amount of chemical reagents were determined from the results of a pre-test, using the disk arm holder. The decontamination factors (DF), estimated from the activity in the solution, ranged from 14.5 to 18.5 corresponding to the activity removal of 93-95%. The corrosion test data indicated that the general corrosion rate during a chemical decontamination-ultrasonic treatment process are low for type 304 Stainless steel, Inconel-600 and Stellite-6 materials (2.1×10^{-2} , 6.0×10^{-2} and 1.7×10^{-2} mil, respectively).

Key words: Safety check valve, chemical decontamination, corrosion products, decontamination factor, corrosion rate, recycling

1. 서 론

가동중이거나 가동이 완료된 원전의 계통이나 핵시설 내부는 방사성 핵종을 함유하고 있으며, 이 방사성 핵종은 철, 니켈 및 크롬으로 이루어진 산화막 내에 미량

으로 존재한다.¹⁻³⁾ 이 방사능을 함유한 산화물의 화학적 조성은 발전소 수화학 조건의 차이나 금속재질의 종류에 따라 다르며, 특히 금속성분 조성의 차이는 산화물의 물리·화학적 성질에 영향을 미치게 된다.⁴⁻⁵⁾ 이들 오염산화물의 생성으로 인한 방사선장의 증가는 시설의 유지나 보수를 어렵게 하므로 이 방사성 오염을 효과적으로 제거하는 것이 필요하며, 이를 제거하는 제염기술

* 1999년 2월 8일 접수, 2000년 10월 20일 수리

* E-mail: nchjung@nanum.kaeri.re.kr

은 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 구분된다. 직접 오염부위를 제염할 수 없는 계통의 내부오염이나 분해가 어려운 장비 및 기기를 제염하는 경우 화학적인 제염방법이 주로 사용되며, 특히 제염에 의해 재사용을 목적으로 한 제염의 경우 산화공정과 환원공정을 교대로 적용시키는 저농도 화학제염법을 주로 사용한다.⁶⁻¹⁰⁾

KAERI(Korea Atomic Energy Research Institute)에서는 다년간의 제염연구를 통해 오염대상 재질에 맞는 여러가지 제염공정을 개발한 바 있으며,¹¹⁻¹⁴⁾ 원전 안전주입계통 역지밸브제염에 적합한 제염공정의 선택과 최적제염조건을 확인하기 위해, 역지밸브의 부품인 304 스테인레스강(SUS 304)재질의 disk arm holder를 사용하여 제염시험을 수행한 바 있다. 이 제염시험결과를 토대로 원전 안전주입계통 역지밸브를 대상으로 한 제염공정과 장치가 준비되었으며 역지밸브 2기에 대한 제염이 수행되었다. 제염 적용시간의 단축과 Cr, Ni이 다량 함유된 부식산화물의 제염에 효과적인 KAERI 제염공정을 사용하였으며 이를 통해 KAERI 제염제의 제염성능 및 제염에 의한 재료 손상평가를 하였다.

2. 실험방법 및 장치

2.1. 제염 공정

KAERI 제염공정은 산화단계를 시작으로 산화와 환원단계를 교대로 적용하는 cycling제염공정이며, 산화단계 시 발생된 부생성물인 MnO_2 내에 집적된 방사능을 제거하고 후행 폐기물관리의 용이성을 고려하여 산화제 파괴공정을 별도로 적용한다. 적용횟수는 부식생성물의 조성과 양에 따라 달라지며 2-3회를 기본으로 한다.

역지밸브 2기의 내부에 존재하는 부식산화물과 부식

Table 1. Decontamination conditions

Decontamination step	Chemicals and concentration	pH	Temperature
Oxidation step	$KMnO_4$: 1.0 g/L NaOH: 1.0 g/L	12.4	95
Reduction step	EDTA: 1.12 g/L Citric acid: 0.21 g/L Ascorbic acid: 0.18 g/L Fe_3O_4 : 0.01 g/L	2.8-3.7	120

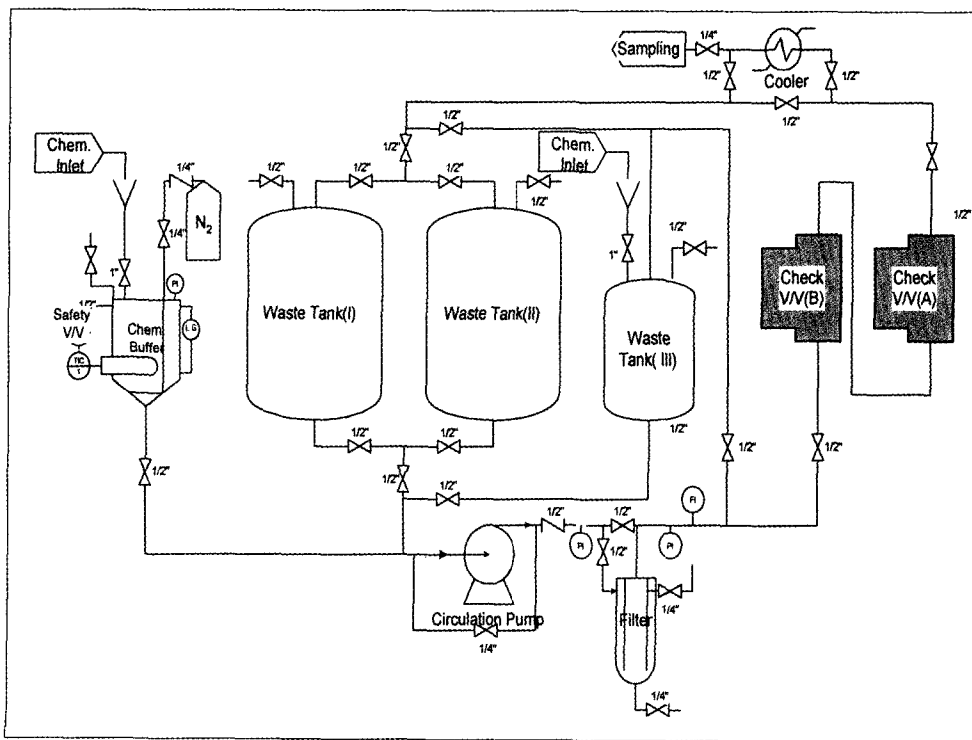


Fig. 1. Flow diagram of decontamination equipment for safety check valves.

산화물내 방사능을 제거하기 위해 3 cycle의 제염공정을 적용하였다.

첫번째 공정은 산화단계로서 SUS-304재질에 형성된 부식산화물과 방사능의 제거에 효과적인 NaOH, $KMnO_4$ 로 구성되는 AP(Alkaline Permanganate)공정을 적용하였다.¹⁵⁻¹⁶ AP 공정에 의해 부식산화막 내의 비용해성 Cr(III)이온은 용해성 Cr(VI)로 산화되어 제거된다.¹⁷⁻¹⁸

AP공정 적용 후 Oxalic acid와 Nitric acid를 첨가하여 MnO_4^- 이온과 MnO_2 가 Mn(II)로 환원되는 산화제 파괴공정이 적용된다.

산화제 파괴공정 후 두 번째 단계에서는 Citric acid, EDTA(Ethylenediaminetetra-acetic acid), Ascorbic acid 및 소량의 Fe_3O_4 로 구성되는 환원제염단계가 적용된다. 이 단계에서는 부식산화막의 주요 성분인 Fe, Ni이온과 함께 대부분의 방사능이 제거된다.

본 역지밸브제염에 사용된 제염공정의 조건들을 Table 1 에 수록하였다.

2.2. 제염장치

재활용 제염을 위해 사용된 제염장치의 구성도를 Fig. 1 에 나타내었으며, 제염장치는 다음과 같은 부품으로 구성되었다.

제염대상인 역지밸브에 제염용액을 주입하고 제염용액 혼합중 제염장치내로 용액이 순환되도록 하며 폐액의 배수와 저장탱크로 제염폐액의 이송에도 사용되는 주 순환 펌프, 적용온도까지 용액을 가열하거나 냉각하는데 사용되는 열교환기, 제염공정단계중 발생하는 고형입자를 제거하는데 사용되는 $3\mu m$ 공극의 카트리지가 여과기, 화학제의 균일한 혼합과 제염장치계의 압력 완충역할을 하며 내부에 온도감시 및 제어가 가능한 전기가열기가 설치되고 상단에 화학제용액 주입구와 N_2 주입구 및 배기구 그리고 안전밸브가 부착되는 화학제 혼합 및 완충탱크, 그리고 폐액을 임시 저장토록 할 수 있는 제염폐액 저장탱크로 구성된다. 이와 함께 온도의 지시 및 제어, 전기가열기와 순환펌프의 조작이 가능토록 제어반이 설치되며 제염시 역지밸브 구성재질의 부식손상을 평가하기 위해 동일한 재료를 조합한 용기가 장치내에 설치된다. 본 제염에서는 역지밸브 내에 부식감시 시편을 직접 설치하였다.

2.3. 제염 시약량

역지밸브 2기를 제염하는데 소요된 시약은, 제염전 열수력 시험을 통해 탈염수를 채워 실측한 결과로부터 얻어진 계통용적인 60L로 환산하여 화학제량을 산정하였

Table 2. Chemicals used for the removal of radioactivity from the safety check valve

Chemicals	Amount used (g)		
	Oxidation step	Destruction step	Reduction step
Potassium Permanganate	84	NA ^a	NA
Sodium Hydroxide	90.3	NA	NA
Oxalic Acid	NA	126	NA
Nitric Acid	NA	285 ml ^b	NA
EDTA	NA	NA	70.6
Citric Acid	NA	NA	13.2
Ascorbic Acid	NA	NA	11.3
Magnetite Powder	NA	NA	0.63

a. NA=not added.

b. Liquid containing 62% HNO_3 by weight.

다. 산화 및 환원 제염단계, 산화제 파괴단계 각 3회 적용에 소요된 화학 제염제량은 Table 2 와 같다.

산화제염시약의 경우 제염전 예상과 달리 적용 4시간 만에 거의 소모되어 2번째 cycle의 산화단계에서는 예측량에 비해 1.5배의 시약을 사용하였으며, 환원제염시약의 경우 예측한 양론비 만큼을 첨가하였다.

2.4. 제염용액의 화학 및 방사능 분석방법

제염 시 제염공정의 효과적 진행여부를 판단하기 위해 각 공정 적용단계(산화제염 단계, 환원제염 단계 등)마다 일정 간격으로 시료를 채취하여 제염용액 제조용 탈염수, 환원제염 용액, 산화제염 용액 등에 존재하는 각종 화학성분을 측정하였다. 제염용액 제조용 탈염수는 pH 5~8, 전기전도도와 용존 산소가 각각 $10\mu mhos$, 0.5 ppm 미만의 수질조건을 만족하는 탈염수를 사용하였다.

2.4.1. 산화제염용액의 분석

원자흡수분광기를 사용하여 산화제염 용액중의 주 제염제인 $KMnO_4$ 와 용해되어 나오는 크롬성분의 농도를 측정하였다. $KMnO_4$ 의 농도는 용액 중 Mn농도를 ASTM D858에 준하여 측정하였으며, 크롬의 정량은 ASTM D1687에 따라 수행하였다. 산화제염 용액은 보라색을 띤 permanganate 상태로 원자흡수분광기에 유입될 경우 permanganate가 환원되어 생성된 고상의 MnO_2 가 분석을 방해할 수 있으므로 소량의 HNO_3 와 H_2O_2 를 시료에 첨가하여 permanganate를 2가 상태의 manganese이온으로 환원시키는 전처리 단계를 거쳤다.

2.4.2. 환원제염용액의 분석

환원 제염용액 중의 주 제염제인 free-EDTA의 소모량을 계산하고 제염제의 보충 시기 및 양을 결정하기

위해 free-EDTA 및 용해되어 나오는 금속성분, Fe의 농도를 정량하였다. Free-EDTA의 농도 측정은 Ion chromatograph를 사용하였으며 Fe 농도측정은 Ion chromatograph와 AA를 사용하였다. Free-EDTA와 Fe-EDTA가 공존하는 수용액은 Ion chromatograph의 분리 column을 사용하여 체류시간 차이에 기인한 분리원리를 이용하였다. Guard column으로는 HPIC-AG7을, Main column으로는 GPIC-AS7을 사용하였다.

2.4.3. 제염용액의 방사능분석

제염 시 제염대상 표면으로부터 제염용액 중으로 용출되는 방사능의 준위를 측정하여 제염의 진행경향과 제염단계의 종료시점을 결정할 수 있다.

산화제염 단계에서는 방사능이 용액중으로 거의 용출되지 않는 것으로 보고되고 있으므로 γ 방사능을 측정하지 않았다. 환원제염 단계에서는 방사능의 용출 거동은 γ 선 검출기로 측정하여 알 수 있다. 시료 중 γ 방사능은 표준 측정방법인 ASTM 2459 및 ASTM 3649에 따라 MCA(Multi-Channel Analyzer, EG & G ORTEC사)로 측정하였다.

2.5. 재료의 손상측정 및 평가

제염장치 내에 Type 304 Stainless steel, Inconel-600 및 Stellite-6의 세 종류 부식감시시편을 각각 세 개씩 설치하여 무게감량법(ASTM G5-82)으로 제염에 의한 일반부식 및 galvanic corrosion 등 부식율을 측정하였다. 이들 시편의 표면적은 각각 24.4, 24.3 및 25.2 cm² 이고 시편의 두께는 모두 1 mm 이었으며, 제염공정이 완료된 후 시편의 무게감량을 측정하였다.

2.6. 제염결과 평가

제염작업이 종료된 후의 제염결과에 대한 평가는 직

접적인 제염효과로 평가되는 제염계수(DF, Decontamination Factor)의 산정, 제염시 제염용액에 의한 재료 건전성 평가 및 제염 작업중 작업자의 총 피폭량을 고려하여 이루어진다.

제염계수는 제염 전.후에 제염대상 표면의 방사능 준위를 측정함으로써 산정하였으며 다음과 같이 정의된다.

$$DF = \frac{\text{제염전 재료의 표면으로 부터 방출되는 방사선 준위}}{\text{제염후 재료의 표면으로 부터 방출되는 방사선 준위}}$$

Teletector(Automess teletector 6150 AD2)를 사용하여 밸브 내부의 공간 및 표면선량률을 제염 전후에 측정하여 제염계수를 구하였다. 그리고 밸브의 외부 표면 선량률을 각 제염단계마다 측정하여 단계별 제염경향을 파악하였다.

3. 시험결과 및 고찰

3.1. 금속산화물의 용해거동

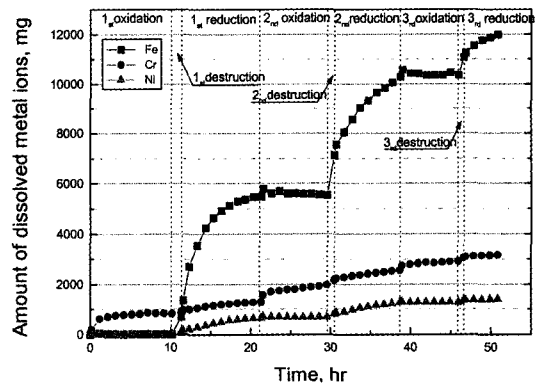


Fig. 2. Oxide dissolution behaviors for safety check valves.

Table 3. Amount of dissolved metal ions in each decontamination step

Metal ion	Dissolved amount & fraction	1st oxidation	1st reduction	2nd oxidation	2nd reduction	3rd oxidation	3rd reduction	Total
Fe	Dissolved amount (mg)	709	4,786	1,629	3,161	788	912	11,985
	%	6	40	13	27	6	8	100
Ni	Dissolved amount (mg)	112	560	148	443	85	58	1,406
	%	8	40	10	32	6	4	100
Cr	Dissolved amount (mg)	893	391	882	391	493	108	3,158
	%	28	13	28	12	16	3	100
Total	Dissolved amount (mg)	1,714	5,737	2,659	3,995	1,366	1,078	16,549
	%	10.4	34.7	16.1	24.1	8.2	6.5	100

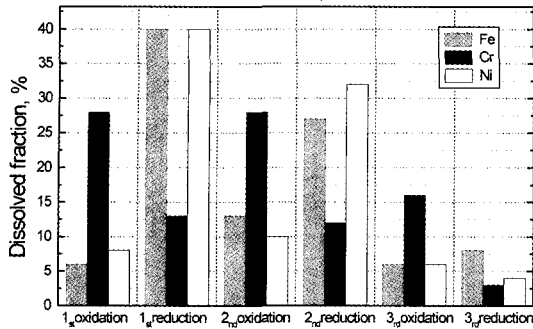


Fig. 3. Dissolved fraction of metal ions at each decontamination step.

역지밸브 내부표면에 형성된 방사화 부식산화막에 3회의 산화단계와 3회의 환원단계가 교대로 적용되는 총 6단계의 KAERI 제염공정을 적용하여 제염단계별 제염 시간에 따른 방사화 부식산화막 중의 Fe, Cr 및 Ni의 용해거동을 조사하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 금속성분의 단계별 용해량과 용해분율을 정리하여 Table 3과 Fig. 3에 표시하였다.

Fe 및 Ni은 주로 환원단계에서 용해되며, 결과를 통해 볼 때 Fe의 경우 산화단계에서 총 Fe 용해량의 25%, 환원단계에서 75%가 용해되었으며, Ni의 경우는 산화단계에서 총 Ni 용해량의 24%, 환원단계에서 76%가 용해되어 각 제염 단계에서 용해되어 나오는 분율은 이 두 성분에서 거의 유사함을 알 수 있다. 또한 Cr은 산화단계에서 74%, 환원단계에서 26%가 용해됨으로써 산화단계에서 주로 용해가 이루어 지는 것을 알 수 있다.

총괄적으로 살펴볼 때, 산화단계에서 총 금속산화물 용해량의 35%, 환원단계에서 65%가 용해되었다. 이 결과를 Disk arm holder를 사용한 검증시험 결과와 비교하면, 실제 역지밸브의 제염시에는 검증시험때 보다 산화단계에서 약 10% 정도 용해가 더 진행된 결과를 보여주고 있다.

순수한 Fe, Ni, Cr로 기준했을 경우 제염을 통해 약 16.5g의 금속성분이 제거된 것으로 나타났다. 이 결과는 검증시험에서 사용한 Disk arm holder의 제염 결과를 통해 예측한 금속성분 용해량과 비교했을 때⁶⁾ 약 6g 정도가 더 많이 용해되어 나온 결과를 보였다(Fig. 4). Fig. 4에서 보면 Fe의 경우 실제 용해량과 예측치가 거의 두배 차이가 나고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 역지밸브의 제염 시 실제 측정된 금속성분의 총 용해량과 검증시험 결과를 통해 예측한 금속성분의 총

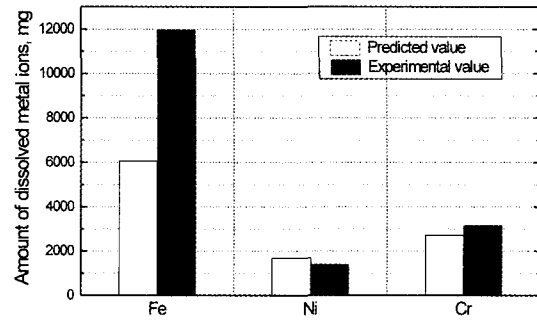


Fig. 4. Predicted amount of dissolved metal ions based on qualification result for decontamination of disk arm holder.

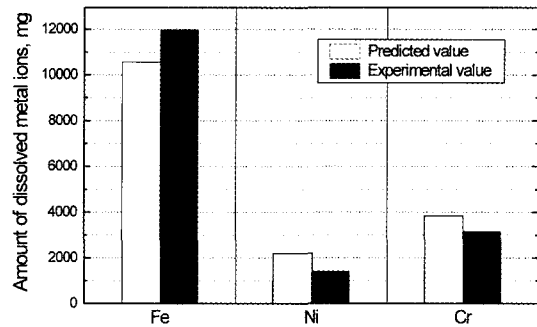


Fig. 5. Predicted amount of dissolved metal ions in decontamination of check valves based on both qualification result and dissolution of agglomerated metal particles with grinding material.

용해량이 큰 차이를 보이는 것은 역지밸브 내부 표면에 존재하는 이물질의 영향때문으로 판단된다. 즉, 6단계의 제염이 종료된 후 역지밸브 내부표면을 검사한 결과 밸브 "B"에서 역지밸브의 절단작업 시 부착된 것으로 추측되는 다량의 연마재와 연마된 금속입자가 혼합된 slurry형태로 새까맣게 엉겨붙어 있음이 발견되었다. 따라서 미세한 금속입자들은 큰 반응표면을 제공할 뿐만 아니라 열기공을 통하여 예민화되었기 때문에 제염용액에 훨씬 용이하게 용해될 수 있다. 검증시험 결과에서 예측한 용해량과의 차이값은 이 미세한 금속입자의 용해에 의한 것이며, 미세 금속입자는 역지밸브의 모재와 같은 성분이라는 가정하에서 다시 계산된 예측치는 Fig. 5에서 알 수 있듯이 비교적 실측치에 접근하고 있음을 알 수 있다.

실제 시간별 채취시료의 육안관찰에 의해 시약의 소모도를 파악할 수 있는 산화제염시약의 경우, 당초 예

상과 달리 이 slurry의 존재로 인해 4시간만에 거의 소모되어 추가로 50%의 시약을 첨가한 반면, 육안관찰에 의한 시약의 소모도 파악이 불가능한 환원제염시약의 경우 예측한 양론비만이 첨가되었다. 따라서 환원제염시약이 역지밸브 내부의 부식산화물을 제거하는데 효과적으로 사용되었기 보다는 많은 부분이 slurry의 용해에 소모된 관계로 실제 적용된 환원제염시약의 양이 부족하였을 것으로 판단된다. 실제 밸브내부에 존재하는 부식산화물은 검증시험과 동일한 $Fe_{1.7}Ni_{0.5}Cr_{0.8}O_4$ 의 Spinel구조로서 slurry가 없는 경우였다면 검증시험과 유사한 용해거동을 보였을 것으로 사료된다.

3차 환원단계까지의 총 6단계의 제염공정이 적용된 후 역지밸브 내부를 관찰한 결과, 밸브 “B”에서 부식산화막과는 관계없는 입자성 물질이 엉겨붙어 있던 것을 제외하고는 초기상태의 표면과 비교해 볼 때 산화막이 제거되어 매우 깨끗함을 확인할 수 있었다. 그러나 표면에는 화학제염에 의해서 완전히 제거될 수 없는 난용성 입자들이 존재하는 것을 볼 수 있었으며, 이것들을 초음파에 의해서 제거하였다.

3.2. 방사능 제거거동

3.2.1. 방사능 연속 감시결과

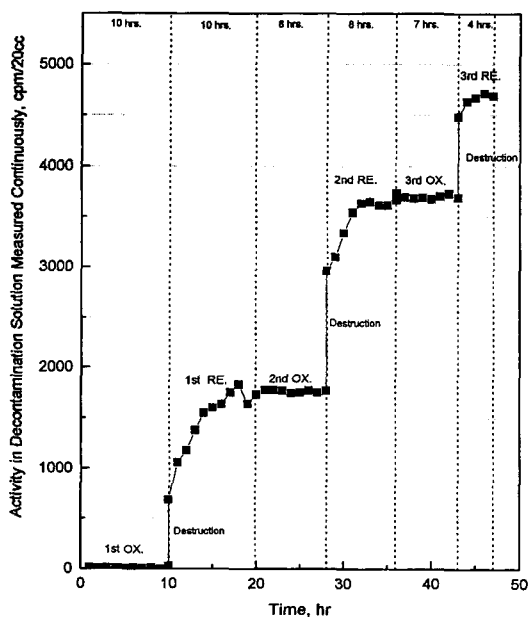


Fig. 6. Accumulated radioactivity in decontamination solution measured by scaler rate meter.

역지밸브 내부의 화학제염시 제염시간에 따른 방사능 제거거동을 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림은 산화 및 환원단계를 교대로 3회씩 반복 적용시킬 때 제염계통을 순환하는 제염용액 시료를 약 20 ml 씩 매시간 마다 채취한 다음, 제염공정 적용도중 scaler rate meter(MINI Scaler MS-2, Everline Instruments Co.)를 이용하여 용액내 방사능 증가량을 연속 측정하여 얻은 결과이다. 측정시 back ground 값은 5회 측정된 평균값이 60 cpm이었다.

그림에서 보는 바와 같이 산화제염 단계에서는 제염공정 적용중 제염용액 중으로 용출되어 나오는 방사능의 증가를 관찰할 수 없지만, 산화제염후 적용되는 잔류제염제 파괴단계에서 파괴 전.후에 방사능의 급격한 증가를 관찰할 수 있다. 이것은 산화단계 적용 시 용출된 방사능이 반응부산물로 계통표면에 생성된 MnO_2 침적막 내에 함입되어 있다가 파괴제에 의해 산화제 및 MnO_2 막의 파괴 시 용액중으로 용출된 때문으로 판단된다. 그러나 환원제염 단계에서는 시간이 지남에 따라 점차 방사능이 계속 증가되는 경향을 찾아볼 수 있다. 제1차 환원단계에서는 9시간 경과시 까지 가파른 방사능의 증가가 관찰된다. 제2차 환원제염 단계에서는 5시간 경과후에는 더 이상의 방사능 증가가 일어나지 않았다. 마지막으로 적용된 제3차 환원단계에서는 3시간 이후에는 방사능의 증가가 없었다. 이로부터 제 2차 환원단계는 5시간, 제3차 환원단계는 3시간을 적용하는 것이 바람직함을 파악하였다.

3.2.2. MCA 분석결과

산화 및 환원 각 제염단계를 적용시킨 후 배수하기 직전의 제염용액 시료를 500 ml씩 취하여 MCA 분석을 실시하였다. 산화단계 후의 MCA 분석시료는 산화제 파괴후 채취한 것이다. Fig. 7은 MCA 분석결과를 각 제염단계별로 나타낸 것이다. 그림에서 Y축 값은 분석용 시료 500 ml 속에 존재하는 측정된 총 γ 방사능량을 근거로하여 제염계통의 “용적-대-제염표면적”의 비율로 환산하여 밸브의 내부 표면적당 제거되는 방사능량으로 환산한 것이다. Fig. 7의 결과를 제염중 연속 측정된 결과인 Fig. 6과 비교하여 볼 때 각 단계 종료 후 각 단계에서 제거된 방사능량이 거의 일치됨을 알 수 있다.

Table 4에는 MCA 측정값으로 부터 각 단계에서 제거된 방사능량을 수록하였다. 제1차 산화단계(파괴 포함)에서 제거된 방사능량은 총 6단계 적용된 전체 제염공정에서 제거된 방사능의 14.7%이었다. 제2차 산화단

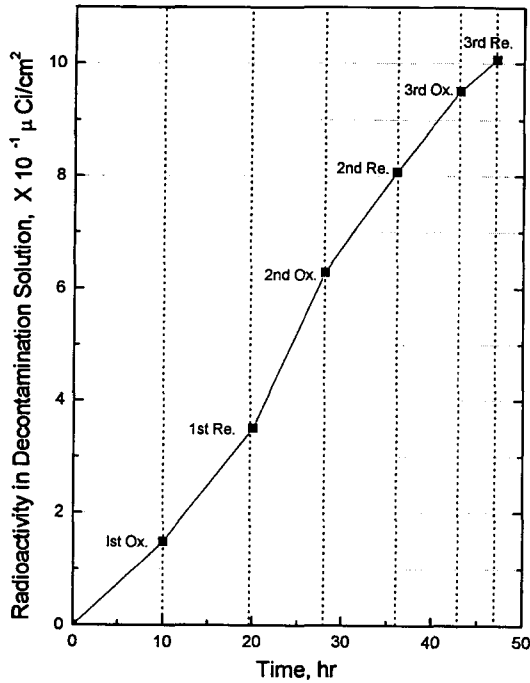


Fig. 7. Removed radioactivity from the surface of check valve against time[measured by MCA].

제에 의한 방사능 제거량은 제거된 전체 방사능양의 27.6%이었으며, 제3차 산화단계에 의해서는 14.3%가 제거된 것으로 나타났다. 여기서 제1차 산화단계가 제2차 산화단계보다 제거된 방사능양이 적은 이유는 제1차 산화제염시 약 5시간 경과 후 제염제가 거의 소모되었기 때문인 것으로 판단된다. 이것은 제1차 산화제염 중 채취한 시료의 색깔을 관찰하여 확인한 것으로 제2차 산화단계에서는 소모된 제염제양을 보충하였다. 이상과 같이 1차에서 3차까지의 산화제염 단계에서 제거된 방사능양은 제거된 전체 방사능양의 56.6%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 한편, 제1차 환원제염 단계에서 제거된 방사능양은 전체 방사능 제거량의 20.1%이고,

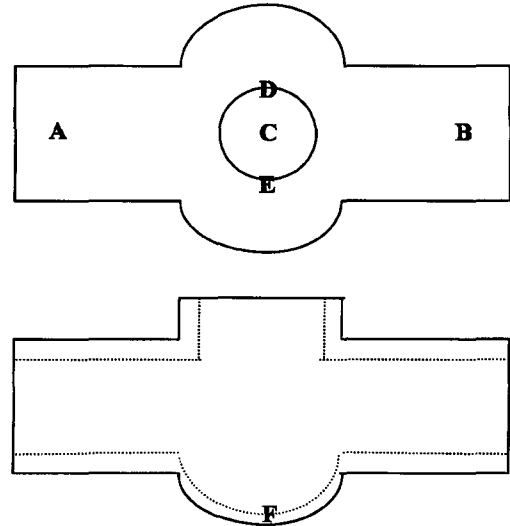


Fig. 8. Measuring position of check valve.

제2차 환원제염 단계에서 17.7%, 제3차 환원제염 단계에서 5.6%로 측정되었다. 따라서 1차에서 3차에 걸친 환원제염 단계에서 제거된 방사능양은 전체 제거된 방사능양의 43.3% 임을 알 수 있다.

3.2.3. 제염 전·후 방사선량을 측정

제염 전·후에 측정된 역지밸브 표면에서의 방사선량을 근거로 제염계수를 산정하여 제염효과를 평가하였다.

Fig. 8 에 역지밸브의 방사선량을 측정위치를 나타내었다. A, B, C, D, E 및 F로 표시된 6개 지점에서 teletector를 사용하여 밸브 내부의 공간선량을(A, B, C 점)과 표면선량을(D, E, F 점)을 측정하였다. 측정시기는 제염실시 직전, 화학제염 공정 종료 후 그리고 초음파 실시 후 등 3회에 걸쳐 이루어졌다. 역지밸브 A 및 B의 방사선량 측정결과와 이 선량 측정결과로부터 산정한 제염계수값을 화학제염 후와 초음파제염 후로 구분하여 Table 5 에 나타내었다.

제염계수 평가는 역지밸브 A 및 B 각각에 대해 공

Table 4. Removed radioactivity during the chemical decontamination

Decontamination step	Radioactivity (μCi)	Decontamination step	Radioactivity (μCi)
1st Oxidation	634.491(14.7%)	1st Reduction	866.580(20.1%)
2nd Oxidation	1193.693(27.6%)	2nd Reduction	766.473(17.7%)
3rd Oxidation	619.090(14.3%)	3rd Reduction	240.240(5.6%)
Sub Total	2447.274(56.4%)	Sub Total	1873.293(43.4%)
Total	4320.567(100%)		

Table 5. Dose rate measured by teledetector and estimated DF value

Point	Check valve A					Check valve B				
	Dose rate (mR/hr)			DF value		Dose rate (mR/hr)			DF value	
	Initial	Chem. decon.	Ultra-sonic	Chem. decon.	Ultra-sonic	Initial	Chem. decon.	Ultra-sonic	Chem. decon.	Ultra-sonic
A	500	23	15	22.0	33.0	200	20	15	10.0	13.3
B	300	15	17	20.0	17.6	300	20	18	15.0	16.7
C	700	60	90	11.7	7.8	800	120	120	6.7	6.7
D	600	70	35	8.6	17.1	900	100	45	9.0	20.0
E	600	75	50	8.0	12.0	900	100	60	9.0	15.0
F	700	70	30	10.0	23.3	600	80	40	7.5	15.0

간선량률과 표면선량률로 구분하여 화학제염 실시 후와 초음파제염 실시 후에 대해 3개 포인트의 평균값을 사용하였다. 역지밸브 A에 대한 공간선량률 감소로부터 얻은 제염계수는 화학제염에 의해 17.9, 초음파 적용 후에는 19.5로 증가하였다. 표면선량률 감소로부터 얻은 제염계수는 화학제염에 의해 8.9, 초음파 적용 후에는 17.5로 증가하였다. 역지 밸브 B의 경우에는 화학제염에 의해 DF=10.6에 해당하는 공간선량률 감소를 나타내었으며, 초음파제염에 의해서는 DF=12.2로 약간 증가하였다. 표면선량률 의 감소는 화학제염에 의해 DF=8.5를 얻었고, 초음파제염 후에는 역지밸브 A와 마찬가지로 DF=16.7으로 크게 증가하였다. 6개 측정 위치에서의 산술평균 값으로부터 산정한 역지밸브 A의 총괄제염계수는 18.5(화학제염후 DF=13.4), 역지밸브 B의 총괄제염계수는 14.5이었다(화학제염후 DF=9.6).

한편 각 제염단계 종료 후 밸브 외부에서도 선량률을 측정하였으며, 이를 근거로 단계별 제염효과를 평가하려고 하였으나 외부에서의 측정값은 일정하지 않은 분산된 결과를 보여주어 본 평가에서는 제외하였다. 이러한 결과는 화학제염단계 적용 후 평균 제염계수 75, 초음파세척 후에 약 150의 제염계수값을 얻은 검증시험 결과와 큰 차이를 보이는데 이 역시 전술한 slurry의 존재에 기인하는 것으로 판단된다.

이러한 실제 제염결과는 당초 예상과는 달리 낮았지만 해외의 일차냉각계통부품의 평균제염계수 이상을 나타내어 비교적 효과적인 제염결과라고 판단되며, 추가 역지밸브의 제염 시 내부 불순물을 세척한 후 본 KAERI제염공정을 적용할 경우 실증시험결과와 유사한 높은 제염효과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

3.3. 제염에 의한 재료의 건전성 평가

역지밸브의 제염시 재료의 손상허용한계는 기존의 조

사를 통해 Inconel-600은 0.5 mil, Type 304 Stainless steel 및 Stellite-6는 1.25 mil로 설정하였다. 또한 재료에 동일한 깊이의 일반부식과 국부부식이 발생한 경우 국부부식이 일어난 재료에서 하중지지능력이 더 크고, 또한 EPRI 에서도 일반부식 한계는 국부부식 한계의 1/2배를 허용하고 있기 때문에 손상허용한계의 1/2배를 일반부식에 의한 손상허용한계로, 1배를 국부부식에 의한 손상허용한계로 설정하였다.

KAERI 제염공정 개발을 위한 실험실 규모의 Bench test에서 원전 구성재료인 Inconel-600과 304 Stainless Steel의 제염에 의한 일반부식은 손상허용한계의 10% 이내이고 pitting, 입계부식, galvanic corrosion 및 Stress Corrosion Cracking 등은 발생되지 않았음이 증명된 바 있다.¹⁹⁾ 마찬가지로 역지밸브 제염시 일반부식 이외의 다른 형태의 부식은 관찰되지 않았다. 제염장치내부에 설치 하였던 부식감시 시편의 일반부식량은 Table 6에 표시한 바와 같이 Type 304 Stainless steel, Inconel-600 및 Stellite-6의 경우 각각 2.1×10^{-2} , 6.0×10^{-2} 및 1.7×10^{-2} mil 로써 일반부식 허용한계의 3.3%, 24.0% 및 2.7%로 나타났다. Type 304 Stainless steel이나 Stellite-6의 경우 기수행된 실증시험 결과와 유사하였으나 Inconel-600의 경우는 부식량이 증가한 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 제염중 계통 내에 존재하였던 slurry 형태의 금속과 무기산화물을 용해시키는데 소요된 양론비 이상의 시약을 주입한 결과라고 판단되며, 특히 파괴단계에서 과량으로 주입된 질산의 영향인 것으로 판단된다. 비록 Inconel-600의 부식량이 컸으나 재료의 손상허용한계의 24.0% 임을 고려할 때 KAERI 제염공정은 원전 구조재료의 안전성을 충분히 잘 보장해주고 있음을 의미한다.

3.4. 제염후 발생 폐액량

역지밸브 제염 시 Catridge 여과기를 사용하지 않음으

Table 6. Corrosion thickness of the specimens after chemical decontamination

Specimens	Corrosion thickness, mil		
	Type 304 Stainless steel	Inconel-600	Stellite-6
1	2.6×10^{-3}	6.5×10^{-2}	1.5×10^{-2}
2	2.7×10^{-2}	6.0×10^{-2}	1.6×10^{-2}
3	3.3×10^{-2}	5.5×10^{-2}	1.9×10^{-2}
Average	2.1×10^{-2}	6.0×10^{-2}	1.7×10^{-2}
Fraction against the engineering margin	0.033	0.240	0.027

로써 고체폐기물은 발생되지 않았으며 액체폐기물만이 발생되었다. 산화 및 환원제염 폐액 각각 180 L가 화학제염을 통해 발생하였다. 산화제염폐액은 후속처리를 하지 않은 반면 환원제염폐액은 NaOH를 첨가하여 pH 5~8로 중화시킨 후 처리설비로 이송하여 증발처리하였다.

4. 결 론

원전 안전주입계통 역지밸브를 대상으로 KAERI에서 개발한 제염공정을 사용하여 제염을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제염을 통해 용출된 실제 부식산화물의 용해량은 제염검증시험으로부터 예측한 용해량(10.5 g)보다 약 50% 과량인 16.5 g의 금속성분이 용출되었다. 이는 역지 밸브 내부에 산화물형태로 축적된 slurry의 존재에 기인한다.
2. 역지밸브 A와 B의 총괄제염계수는 각각 18.5(화학제염후 DF=13.4), 14.5(화학 제염후 DF=9.6)로서, 초기 방사능의 93~95%가 제거되어 제한된 구역에서 역지 밸브를 재사용할 수 있는 수준까지 효과적으로 제염되었다. 화학제염 후 초음파를 통해 제거된 방사능의 비는 전체 제거 방사능의 3% 정도만을 차지하였지만 재사용기준을 만족하기 위한 제염의 경우 초음파 적용이 매우 중요하다. 또한 공간선량률과 표면선량률 감소로부터 얻은 제염계수의 차이로부터 제염후 대상표면의 세척 처리가 제염효과의 증진에 매우 중요함을 알 수 있다.
3. 화학제염에 의한 역지밸브 구성재질인 Type 304

Stainless steel, Inconel-600 및 Stellite-6에 대한 일반부식량은 각각 2.1×10^{-2} , 6.0×10^{-2} 및 1.7×10^{-2} mil 로써 일반부식 허용한계의 3.3%, 24.0% 및 2.7% 수준으로서 제염에 의한 재료의 건 전성은 양호하였다.

4. 실제 제염효과는 역지밸브 내부 slurry불순물의 존재로 인해서 사전 예측한 제염계수보다 낮았지만 해외의 일차 냉각계통부품의 제염 시 얻어진 평균 제염계 수값보다 높은 제염계수값을 나타내어 효과적인 제염결과를 얻을 수 있었으며, 역지밸브의 내부 불순물 세척 후 KAERI 제염공정을 적용할 경우 실증시험 결과와 유사한 높은 제염효과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 방사능으로 오염된 역지밸브의 제염을 통해 관련계통의 유지보수 작업을 용이하게 할 수 있었으며, 제염된 역지밸브는 재사용할 수 있었다.

참고문헌

1. W. K. Kratzer : "Decontamination and decommissioning of nuclear facilities", ed. M. M. Osterhout, 107-115, Plenum Press, New York (1980).
2. G. R. Choppin : "Literature review of dilute chemical decontamination processes for water-cooled nuclear reactors", Palo Alto, CA, EPRI NP-1033, Electric Power Research Institute (1979).
3. H. Wille, H. O. Bertholdt : "Recent developments in component and system decontamination", Water Chemistry of Nuclear Reactor System 5, 163-167, BNES, Bournemouth-UK, 23-27 October 1989, Printed in UK (1989).
4. F. Bregani, R. Colafato, P. A. Borroni : "Laboratory testing on chemical decontamination processes", Water Chemistry of Nuclear Reactor System 5, 183-189, BNES, Bournemouth-UK, 23-27 October 1989, Printed in UK(1989).
5. R. Riess, H. O. Bertholdt : "Decontamination and decommissioning of nuclear facilities", ed. M. M. Osterhout, 47-64, Plenum Press, New York (1980).
6. C. J. Wood : "A review of the application of chemical decontamination technology in the united States", Progress in Nuclear Energy, 23(1), 35-80 (1990).
7. D. Bradbury, G. R. Elder, C. J. Wood : "Decontamination waste volume reduction by the ELOMIX process", Water Chemistry of Nuclear Reactor System 6, 168-175, BNES, Bournemouth-UK, 23-27 October 1992, Printed in UK (1992).
8. J. I. Cehn, J. E. Le Surf, C. J. Wood : "Implications of a reduction in occupational exposure limits", Nuclear Power

- Journal, March/April, 39-40 (1989).
9. J. E. Le Surf : "Implications of reduction in federal radiation exposure limits", Palo Alto, CA, EPRI NP-6291, Electric Power Research Institute (1989).
 10. R. Soto : "Decontamination Waste Management", Palo Alto, CA, EPRI NP-2296-8, Electric Power Research Institute (1985).
 11. 오원진 외 : "제염복구기술개발", KAERI-II/RR-22/90 (1990).
 12. 오원진 외 : "제염복구기술개발", KAERI-NEMAC/RR-66/92 (1992).
 13. 오원진 외 : "제염복구기술개발", KAERI-NEMAC/RR-108/93 (1993).
 14. 오원진 외 : "제염해체기술개발 : 재생성 LOMI 기술개발", KAERI-NEMAC /RR-162/95 (1995).
 15. C. J. Wood : "Recent developments in full system decontamination technology", Proceedings of 1991 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, 183-189, JAIF, Fukui, Japan, 22-25 April 1991, Printed in Japan (1991).
 16. J. F. Remark : "Decontamination experience and technology- a review", in Keynote Addresses, Decontamination of Nuclear Facilities, American Nuclear Society, 1 (1982).
 17. H. R. Gardner : "Comparison of decontamination techniques for reactor coolant system applications", Palo Alto, CA, EPRI NP-2777, Electric Power Research Institute (1982).
 18. T. Swan, M. G. Segal, W. J. Williams : "LOMI decontamination reagents and related preoxidation processes", Palo Alto, CA, EPRI NP-5522M, Electric Power Research Institute (1987).
 19. 오원진 외 : "핵시설 제염해체기술개발", KAERI/RR-798/88 (1989).

元 輝 俊

- 1980 연세대학교 화학과 학사
 - 1982 연세대학교 화학과 석사
 - 1986 연세대학교 화학과 박사
 - 현재 한국원자력연구소 핵화학연구팀 책임연구원
-

鄭 宗 憲

- 1979 연세대학교 화공과 학사
 - 1981 연세대학교 화공과 석사
 - 1994 충남대학교 화공과 박사
 - 현재 한국원자력연구소 핵화학연구팀 책임연구원
-

吳 元 鎭

- 1967~1977 연세대학교 화공과(학사, 석사)
 - 1982 프랑스 Toulouse 국립공대 화공과(박사)
 - 현재 한국원자력연구소 핵연료주기 폐기물처리기술개발팀장 고방사능건식제염기술개발과제 책임자
-

《영문학회지 발간》

당 학회에서는 2000년도부터 영문학회지를 4개 학회(한국자원리사이클링학회, 한국자원공학회, 한국암반공학회, 한국지구물리탐사학회)공동으로 발간합니다. 회원여러분의 많은 관심과 참여를 바라며 영문원고를 학회 사무국으로 제출하여 주시기 바랍니다.