

2003추계학술발표회 논문집

원자력학회

## 연구로 해체시 발생된 주철배관의 화학제염 적용에 관한 연구

### An Applicability Study of Chemical Decontamination of the Ion Pipe Produced from the Decommissioning of KRR-1&2

김완주, 이해일, 이동규, 정경환, 이근우, 정기정, 정경환

한국원자력연구소

대전시 유성구 덕진동 150

#### 요 약

연구로 시설 해체 과정에서 발생하는 방사능으로 오염된 주철 배관의 제염을 위해 인산과 염산처리에 의한 제염법을 연구하였다. 주철 부식 산화물중 특히 용해가 어려운 hematite 스케일을 먼저 인산( $H_3PO_4$ )과 반응시켜 인산 피막( $FePO_4$ )으로 전환한 후 이를 염산(HCl)으로 용해시키는 2단 처리 방법을 개발하였다. 연구 결과 주철배관 제염을 위한 최적 제염액의 농도는 1차 단계에서  $H_3PO_4$  25~30%, 반응시간은 60min으로, 2차 단계에서 HCl의 농도는 7~10%, 반응시간은 40min으로 나타났다. 또한 각 반응은 80℃에서 최고의 제염효과를 나타냈다. 위 결과는 주철배관을 위한 실제 드림 제염장치의 운전을 통해 실증되었다.

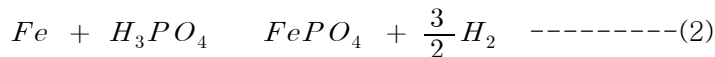
#### Abstract

The corrosion oxidized substance processing contaminated by radioactive materials in nuclear energy industry is becoming an issue. In this study, an experiment was achieved to inspection for the liquid waste transportation pipes disjointed in the underground pit which was a part of TRIGA closing research reactor. We formed ferric phosphate( $FePO_4$ ) with  $H_3PO_4$  reaction in the scale which is hematite in the pipes and dissolved ferric phosphate( $FePO_4$ ) in HCl. The experiments were investigated that weight variation, concentration variation of a nuclide of the disposal before and after. From the present results, Decontamination liquid appropriate concentration is  $H_3PO_4$  25~30% and reaction time is 60min in the ferric phosphate formed step. In the dissolved ferric phosphate, It is suitable that HCl concentration is 7~10%, reaction time is 40min. The reaction is very sensitive to temperature that the most suitable condition shows 80℃ of high temperature. Also, decontamination equipment of research oneself manufacture operated to polluted pipes.

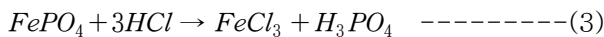
## 1. 서 론

원자력 시설을 운영하는데 가장 큰 장애물 중의 하나는 방사성 금속 산화물로 이와같은 금속 산화물의 용해에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다. 방사성 금속산화물은 산화물이 냉각재와 함께 이동하다가 노심의 열전달 표면 즉, 핵 연료봉에서 침적된 후 중성자나 양성자와 반응하여 생성되거나, 노심 재질의 금속 물질이 방사성 오염되어 생성된다. 방사성 금속 산화물은 냉각재의 수력학적 전단력에 의해 침식과 파쇄 및 침적물의 자체 용해와 마모 등의 현상으로 노심 내에서 떨어져 나온다. 원자력 발전소의 주된 방사성 핵종은  $Cs^{-137}$ ,  $Co^{-60}$ 이며, 이들은 Ni-Ferrite와 유사한 방식으로 산화철( $Fe_3O_4$ )의 ferrous 이온 ( $Fe^{+2}$ )을 치환하여 냉각재 내에서 Co- Ferrite ( $CoFe_2O_4$ )로 방사성 핵종을 포함한 산화철이 된다.[1] 이외 국내 원자력 발전소의 대부분을 차지하고 있는 가압 경수로형 원전의 경우 일차 계통내의 부식물이 중성자속에 의해서 방사성 물질로 바뀌는 특징이 있다.

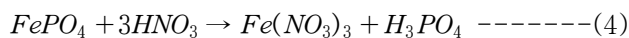
본 연구는 현재 구 원자력 연구소내 연구용 원자로의 폐로 사업의 일부로 원자로(TRIGA 2호기)가 있는 건물의 지하 pit에서 해체한 주철 배관의 제염을 위한 것으로 주철 배관은 오랜 기간의 부식으로 hematite 스케일이 두텁게 형성되어있다. 철 산화물에는 검은빛을 띄는  $FeO$ 와  $Fe_3O_4$  및 적갈색을 띄는,  $Fe_2O_3$ , 등이 있으며 이중 hematite( $Fe_2O_3$ )는 매우 안정한 산화물로 염기와 알칼리에 잘 녹지 않는다. 주철 배관에서  $Co^{-60}$  핵종은  $Fe_2O_3$ 에 흡착되어 있거나 또는 ferrous 이온과 치환되어  $CoFe_2O_4$ 를 형성하고 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서는  $Co^{-60}$  핵종을 함유하고 있는 주철배관의 스케일을 제거하여 규제 해제폐기물 수준으로 처리하기 위한 방법으로 다음과 같은 화학반응을 이용하였다. 먼저 식(1)과 같이  $Fe_2O_3$ 를 인산과 반응시켜  $FePO_4$ 로 전환시킨다. 이때 소량의 황산을 같이 사용하였는데 이는 인산 피막 형성의 보조제 역할을 하며, 또한 인산이  $Fe_2O_3$ 의 공극 사이로 쉽게 침투하여 반응 속도를 빠르게 하도록 이소프로필알코올을 첨가하였다.[2] 이때 배관의 철성분은 식(2)처럼 인산과 반응하여 수소를 발생한다.



이와 같이 생성된  $FePO_4$ 는 염산에 의해 식 (3)처럼 빠르게 용해되어, 배관으로부터  $Co^{-60}$  핵종을 포함하고 있는  $Fe_2O_3$ 를 분리할 수 있게 된다.



질산을 사용하여도 반응식 (4)와 같이  $FePO_4$ 를 용해시킬 수 있으나, 반응은 염산에 비해 상대적으로 느리게 진행된다.



본 연구에서는 위의 방법을 이용한 방사성 주철배관의 제염을 시도하였으며 각 반응단계에

서의 적절한 제염조건(농도, 반응시간, 반응온도)을 결정하여 실제 현장에 적용되는 드럼형 제염장치의 운전조건을 확보하고자하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1. 기초 실험

연구에 이용된 시편은 폐원자로(TRIGA 2호기)가 있는 건물의 지하 pit에서 해체한 주철 배관으로 이를 적당한 크기로 절단하여 사용하였다. 실험은 먼저 오염된 주철배관을 적당한 크기로 절단한 다음 인산( $H_3PO_4$ )용액으로 처리하여 인산철 피막( $FePO_4$ )을 형성시키고, 이를 다시 염산(HCl)으로 용해시키는 단계로 나누어 수행하였다. 1단계 처리과정은 인산과 소량의 황산( $H_2SO_4$ ) 및 이소프로필알코올(isopropyl alcohol)의 혼합 용액 1 liter를 담은 비이커에, 내경 2 inch의 오염된 주철 배관을 약 3cm로 절단하여 넣은 후, 일정하게 온도를 유지시키면서 반응시켰다. 일정시간 동안 반응 시킨 후 배관을 꺼내어 세척하고, 건조시킨 후, 2 단계 처리에 사용하였다. 같은 양의 염산을 넣은 비이커에 1 단계 처리한 배관을 넣고, 일정한 온도에서 반응시켰다. 이와 같이 2 단계로 처리한 시료를 세척, 건조시킨 후, 처리 전 후의 무게 변화, 방사선 핵종의 농도 변화 등을 측정하여 제염 효과를 알아보았다. 처리 전, 후의 방사성 핵종의 농도 Canberra사의 방사능 검출기(MCA)를 사용하여  $CO^{-60}$ 을 분석하였다.

1 단계의 인산 피막을 형성하는 실험에서는  $H_3PO_4$ 의 농도를 10%~40%로 변화시켰다. 이 때  $H_2SO_4$ 은  $H_3PO_4$ 의 농도의 1/10이 되도록 1%~4%로 하였으며, isopropyl alcohol은 농도의 변화 없이 1%로 고정하여 실험하였다. 반응 조건의 영향을 보기 위하여 반응 온도는 25°C~80°C의 범위에서, 또한 반응 시간은 20분~80분의 범위에서 반응을 실시하였다. 2 단계의 용해 실험에서도 반응 조건의 영향을 알아보기 위하여, 염산의 농도는 5%~15%로 조절하였으며, 반응 온도와 시간은 1단계와 마찬가지로 25°C~80°C 및 20분~60분의 범위에서 반응을 실시하였다.

#### 2.2.1. 실증실험

연구로 1, 2호기 해체 시 발생하는 다량의 배관을 제염하기 위한 Figure 1과 같은 실험실 규모의 원통형 회전식 배관 제염 장치를 제작하여 성능시험을 하였다. 시험장치의 설계는 제염 대상물(파이프)의 특성을 고려하여, 제염제와 오염 부위의 접촉을 원활히 할 수 있도록 기본 설계 개념을 설정하여 제작하였다. 원통형 회전식 제염장치에 의한 제염 실험도 기초 실험에서와 마찬가지로 2 단계로 나누어서 운전하였다. 1단계 처리과정에서는 인산 30%, 황산 3% 및 isopropyl alcohol 1%의 혼합 용액을 회전식 원통형 제염드럼의 2/3 까지 채운 후, 오염된 파이프를 넣어 반응시켰다. 반응이 끝난 후 혼합 용액을 배출하고, 10% 염산 용액을 공급한 후 2단계 실험을 하였다. 자동 온도 조절 시스템을 이용하여 제염액의 온도는 50°C로 유지시켰으며, 드럼은 RPM 40의 일정한 속도로 회전시켰다. 제염 장치에는 순환펌프를 부착하여 제염액의 흡입과 배출을 돕고, 동시에 배출된 부식생성물을 필터에 의해 걸러 제염액을 정화하도록 하였다. 반응이 끝난 배관은 세척 및 건조시킨 후, 무게 변화 및 방사성 핵종의 농도 등을 측정하였다. Figure 2는 드럼의 내부 구조를 나타낸 것이다.



### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 인산농도가 제염에 미치는 영향

Figure 3은 인산의 처리 시간을 60분으로 일정하게 하고, 식 (1)에 의해  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 인산 처리에 의하여  $\text{FePO}_4$ 를 생성하는 단계에서 인산의 농도를 달리하여 반응시킨 후, 제염계수 및 제염 후의  $\text{Co}^{-60}$ 의 농도(Bq/g)을 인산 농도에 대해 나타낸 것이다. 인산의 농도가 20% 이하에서는 제염계수가 5 정도로 낮은 값을 나타내었다. 그러나 농도가 20% 이상에서는 농도가 증가할수록 제염계수가 급격히 증가하여 40%에서는 제염계수가 60 정도로 증가하였다.

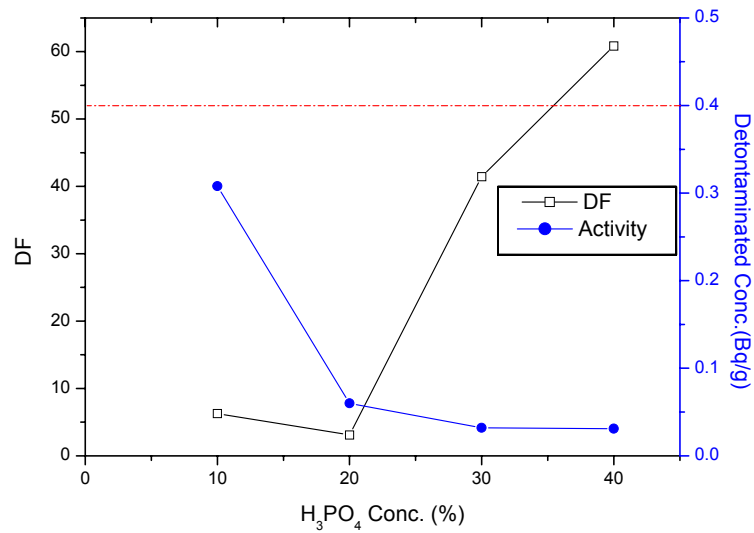


Figure 3. DF coefficient and decontaminated  $\text{Co}^{-60}$  concentration against  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentration

### 3.2. 염산의 농도가 제염에 미치는 영향

2단계 처리 과정에서 염산의 농도가 제염에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, 1 단계 처리 과정에서 인산의 농도를 30%, 처리 시간을 60분으로 하여 처리한 후, 염산의 농도를 5, 7, 10, 15%로 다르게 하여 처리하고, 이의 변화에 따른 제염계수 및 제염 후의  $\text{Co}^{-60}$ 의 농도(Bq/g)을 Figure 4에 나타내었다. 제염계수는 염산 농도가 10%까지는 증가하였으나 그 이상에서는 제염계수가 현저히 떨어지는 결과를 보였는데, 이는 각 농도 조건에서 사용된 시편의 오염정도와 부식특성이 제각기 다른데 기인한 것이다. 그러나 그런 한계에도 불구하고 염산 농도 10% 내외에서 충분한 제염효과를 얻고 있음을 확인할 수 있었다.

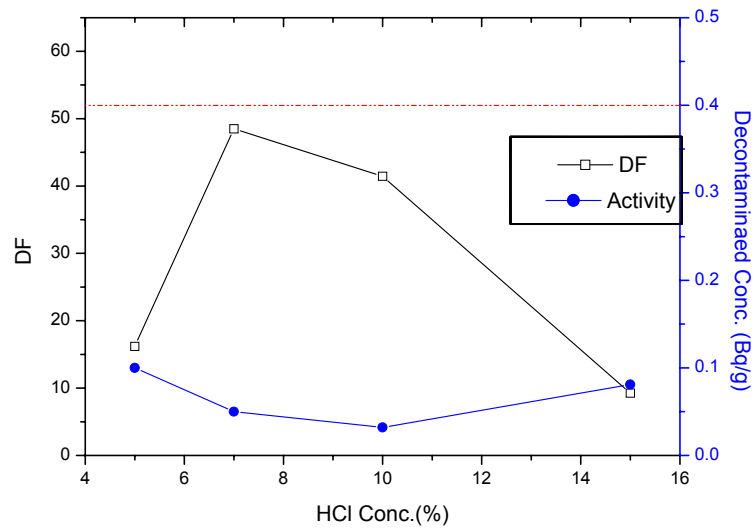


Figure 4. DF coefficient and decontaminated  $\text{Co}^{-60}$  concentration against HCl concentration

### 3.3. 반응 온도의 영향

Figure 5는 1단계에서 인산의 농도 30%, 2 단계에서 염산의 농도를 10%로 일정하게 하고, 반응 온도를 달리하여 각각 60분씩 처리한 후, 온도 변화에 따른 제염 후 방사능 농도와 제염계수를 도시한 것이다. 그림에서 보다시피 상온(25℃)에서는 처리 후 방사능의 제염계수가 아주 낮은 값을 나타내 제염 효과가 적음을 알 수 있었다. 반응 온도가 높아진 50~70℃에서의 제염계수는 5 이하로 제염효과가 매우 낮았다. 그러나 반응 온도가 80℃일 때 제염계수는 40으로 크게 증가하였으며, 방사능 수치도 0.03 Bq/g으로 낮게 나타났다. 따라서 본 연구에서 인산과 염산 처리에 의한 제염시 반응 온도가 가장 중요한 요소이며, 반응 (1) 및 반응 (3)에 필요한 활성화 에너지를 얻기 위해서는 반응 온도가 80℃ 이상이 되어야하며, 80℃ 이상에서 우수한 제염 효과를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있었다. 화학 반응이 일어나기 위해서는 반응 물질 사이의 충돌이 있어야 하지만 충돌하는 분자들이 모두 반응을 일으키는 것은 아니다. 반응에 필요한 충분한 에너지를 가진 분자들이 충돌해야만 반응이 일어나는 것이며, 이런 반응이 일어나는 데 필요한 최소한의 에너지를 활성화 에너지라고 한다. 위와같은 이유로 hematite 같이 매우 안정한 화합물의 경우 이를 용해하는 화학제염에서 온도의 영향은 매우 큰 영향을 미친다.

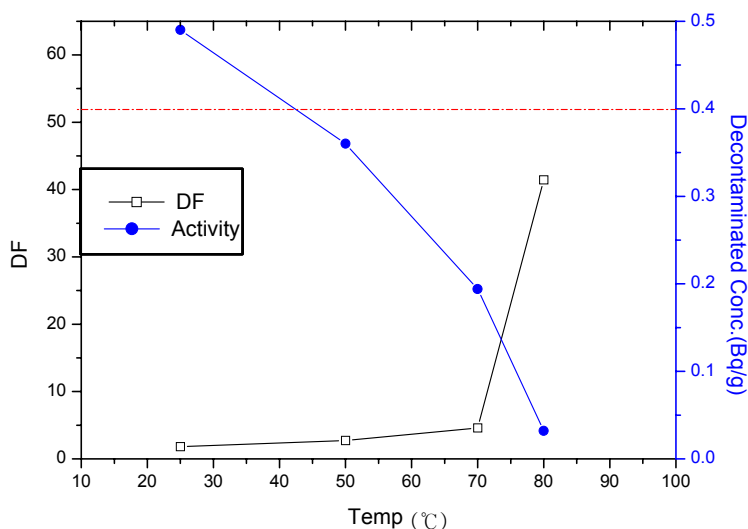


Figure 5. DF coefficient and decontaminated  $\text{Co}^{-60}$  concentration against temperature

### 3.4. 시간변화에 따른 결과

#### 3.4.1. 인산 처리 시간의 영향

Figure 6은 인산 처리 시간에 따른 제염계수의 변화를 나타낸 것이다. 2 단계의 염산 처리시간에 관계없이, 인산 처리 시간이 60분 까지는 처리시간이 증가할수록 제염계수가 증가하고 있다. 그러나 인산 처리 시간을 80분으로 증가시키면 제염계수는 오히려 감소한다. 방사능으로 오염된 배관 내의  $Fe_2O_3$ 는 다공성 물질이며, 인산 처리시 인산이  $Fe_2O_3$ 의 공극(pore)으로 침투해 들어가 공극의 표면에서  $FePO_4$ 를 형성하게 된다. 그러나 인산 처리 시간이 너무 증가하면 생성된  $FePO_4$ 가 공극을 막게되고, 따라서 2 단계 처리에서 염산의 침투를 방해하여 용해 속도를 느리게 하기 때문에 80분 처리시에는 오히려 제염 효과가 감소하는 것으로 생각된다. 염산 처리 시간이 20분일 때가 제염 효과가 가장 낮으며, 이 때의 제염계수 및 방사성 오염물인  $Co^{-60}$ 의 농도를 인산 처리시간에 대해 나타낸 것이 Figure 7이다. 처리 시간이 60분일 때는 0.114 Bq/g의 낮은 값을 나타내고 있고, 따라서 1단계의 인산 처리시간을 60분으로 하면 2단계의 염산 처리 시간에 관계없이 큰 제염 효과를 얻을 수 있었다.

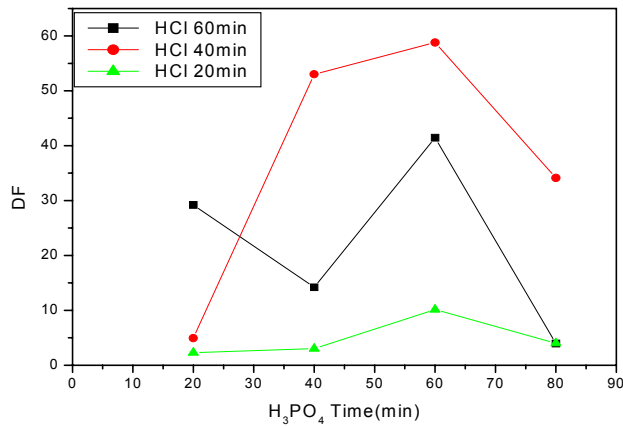


Figure 6. DF coefficient against H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> time

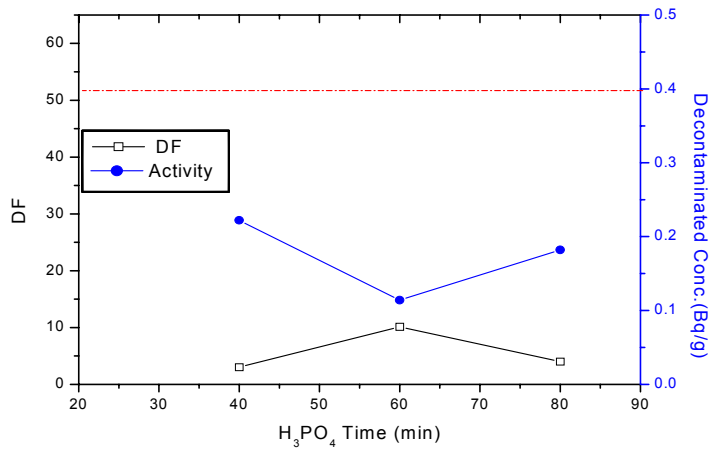


Figure 7. DF coefficient and decontaminated  $Co^{-60}$  concentration against H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> time



### 3.4.2. 염산 처리 시간의 영향

Figure 8에는 염산 처리 시간에 따른 제염계수의 변화를 나타낸 것이다. 염산 처리시간은 40분에서 가장 높은 제염계수 값을 보여주고 있다. 처리 시간이 60분으로 증가하면 제염계수는 오히려 감소하고 있다. 이와 같은 이유는 제염이 된 시료를 염산에서 계속 처리하게 될 경우 이미 용해되어진 오염 물질에 의한 재오염 때문으로 생각되며, 이에 관해서는 더 연구하여야 될 것으로 사료된다. Figure 8에서 제염 효과가 가장 낮은 것은 1단계의 인산 처리시간이 가장 긴 80분일 때이며, 이 때의 제염계수 및  $\text{Co}^{-60}$ 의 농도(Bq/g)를 Figure 9에 나타내었다. 이 그림으로부터 인산 처리시간이 40분으로 짧을 경우에도  $\text{Co}^{-60}$ 의 농도는 0.052Bq/g으로서 제염 효과는 우수하다는 것을 알 수 있었다.

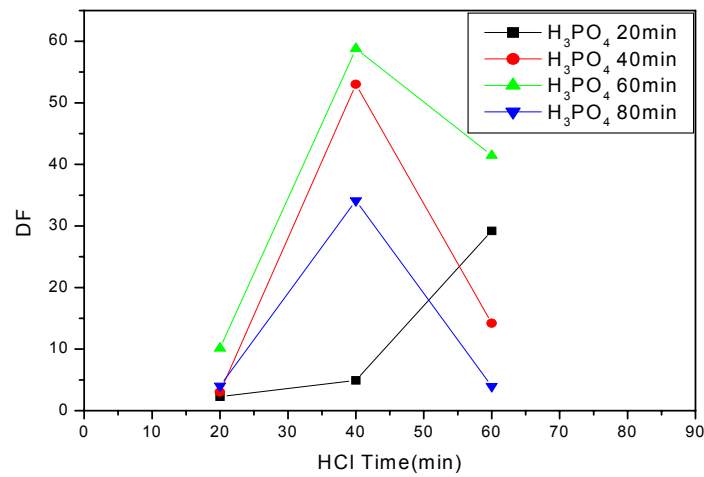


Figure 8. DF coefficient against HCl time

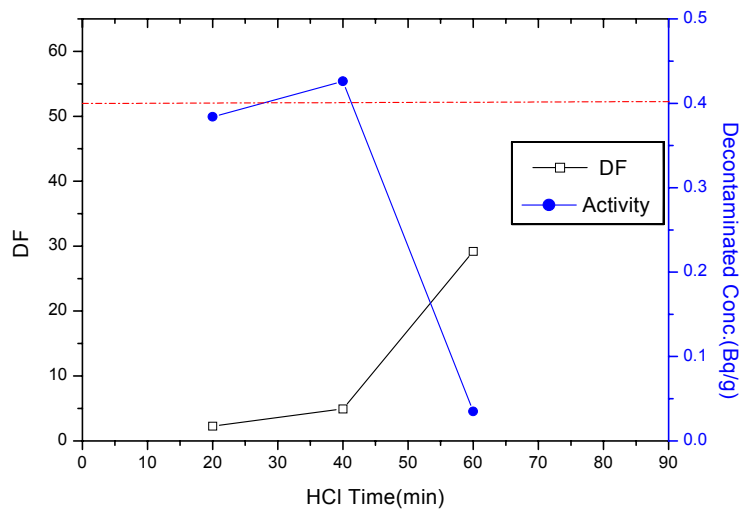


Figure 9. DF coefficient and decontaminated  $\text{Co}^{-60}$  concentration against HCl time

Figure 10은 오염된 배관의 제염 전, 후의 사진으로, 본 연구에서 가장 제염효과가 우수한 조건인  $H_3PO_4$ 의 농도는 30%,  $HCl$ 의 농도는 10%, 그리고 반응 온도는  $80^{\circ}C$ 에서 실험한 결과이다. 제염 전에는  $Fe_2O_3$ 의 색인 주황색을 띠고 있으나, 제염 후에는 scale은 거의 제거되고 주철의 색인 검정색으로 변화한 것으로 보아 제염이 된 것을 육안으로도 확인할 수 있었다.

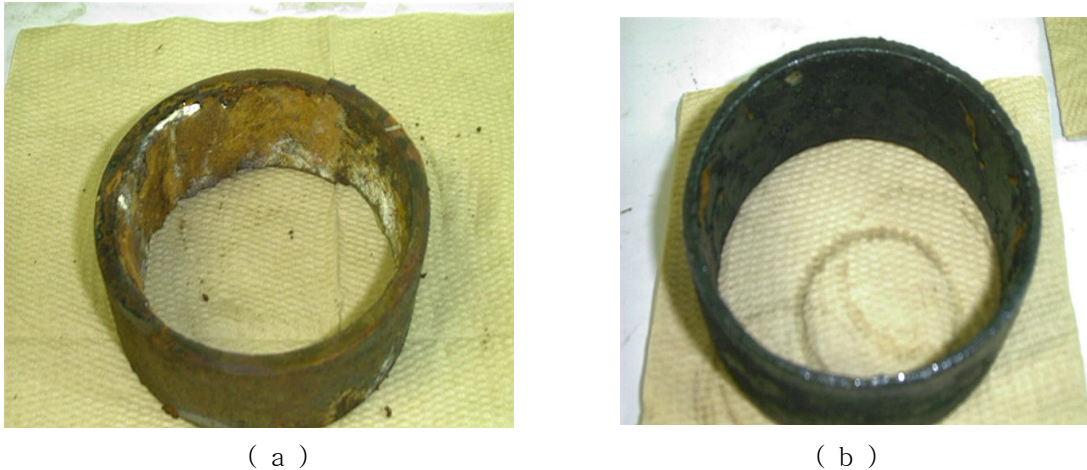


Figure 10. Photographs of the Pipes of (a) polluted sample and (b) decontaminated sample.

### 3.5. 실증실험

앞의 실험결과를 토대로 본 실험에 이용하기 위해 제작한 배관 제염장치를 실제 가동하였다. 배관 제염 방법으로는 Loop제염과 침수제염이 있는데 Loop제염은 설비를 철거하지 않고 배관내의 부식생성물을 제거하는 방법으로 재사용을 할 필요가 없고 이미 노후화 된 해체 폐기물의 제염에는 적절하지 못하다. 또한 일정한 크기로 해체된 배관을 제염하기 위하여 침수제염을 사용하면 배관의 길이가 길수록 내부 부식생성물의 제거가 용이하지 못하다. 이러한 침수제염의 단점을 보완하고 배관 내에 제염제의 순환을 시키기 위하여 원통형 제염 드럼을 사용하였다. 제염효과를 높이기 위한 물리적인 방안으로 배관 내부로 제염액의 배출과 주입을 주기적으로 시켜주면 배출 때 용해된 부식생성물이 제염액과 함께 배출된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 한국 원자력 연구소 서울 사무소의 지하 pit에서 나온 주철 배관 내부의 scale에 함유된 방사성물질을 저준위의 폐기물로 전환시키기 위한 연구로서, 산이나 알칼리에 쉽게 용해되지 않는 scale을 인산으로 처리하여  $\text{FePO}_4$ 로 변화시킨 후, 이를 염산으로 처리하여 용해시켜 제염 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 1단계 처리공정인 인산피막 형성 과정에서  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 의 적정 농도는 30~40%로 제염 후 방사성 핵종인  $\text{Co}^{-60}$ 의 농도는 0.03Bq/g이며, 제염계수는 41~60으로 제염효과를 나타내었다.

2. 2단계 처리공정인 인산피막을 HCl에 용해시키는 방법으로 HCl의 적정농도는 7~10%이며, 제염 후 방사성 핵종인  $\text{Co}^{-60}$ 의 농도는 0.03Bq/g이며, 제염계수는 41~48을 보였다. HCl의 농도가 10%이상에서는 제염효과가 떨어지므로, 진한염산 사용 시 제염이 잘 안되는 것으로 나타내었다.

3. 1, 2단계 모두 온도는 고온인 80°C에서 제염 후  $\text{Co}^{-60}$ 의 농도는 0.03Bq/g, 제염계수는 41로 나타났으며, 70°C에서는  $\text{Co}^{-60}$ 이 0.194, 제염계수가 4.6으로 온도에 민감한 것을 알 수 있다. 온도가 높아질 때 반응 속도가 높아지는 주된 이유는 활성화에너지 이상의 에너지를 가진 분자수가 증가하기 때문이다.

4. 1단계 처리공정에서 인산피막을 형성하기 위해  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 에 침수하는데 적정 침수시간은 60min으로 보여지며, 인산 처리 시간이 너무 증가하면 생성된  $\text{FePO}_4$ 가 공극을 막게되고, 따라서 2 단계 처리에서 염산의 침투를 방해하여 용해 속도를 느리게 하기 때문에 80분 처리시에는 오히려 제염 효과가 감소하는 것을 보인다. 2단계 처리공정에서 인산피막을 용해시키기 위한 HCl 침수시간은 40min이 적당하다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행하였음.

#### 참고문헌

- 1.한정섭. 알기쉬운 부식 및 방식공학, 양지 출판사. 1998
2. C. A. Barrero, L. M.. Ocampo and C. E. Arroyave, Possible improvements in the action of wome rust converters, Corrosion Science, (1999)