

새로운 제염제를 사용한 최적의 제염공정의 확립
Establishment of Optimal Decontamination Process
Using a Newly Developed Decontaminating Agent

S. Inoue

103-16

EBARA Industrial Cleaning Co., Ltd
4-1 Egawa 1-chrome, Kawasaki-ku, Kawasaki, Japan

요 약

선정된 제염대상물에서 채취한 크러드의 화학조성 및 결정구조와 유사한 모의 크러드를 합성하여 용해실험과 부식실험을 통해 제염제, 환원제, 첨가제 및 산화제를 선정한 다음, 실제 한국의 PWR의 제염공정에 적용할 수 있는 최적의 제염공정 (산화공정단계-환원공정단계-제염공정단계-이온교환수지공정단계)의 조건을 확립하였고 이를 바탕으로 제염조, 전기 히터, 필터 및 이온교환수지탑 등으로 구성된 semi-pilot 제염장치를 설계·제작하였다.

Abstract

The decontaminating agents including a reducing agent, an oxidizing agent, and an additive were developed by dissolution tests and corrosion tests using a synthesized simulated crud, which are a very similar chemical composition and crystal structure to actual crud. Then, the optimal decontaminating processes were established via oxidation step, reduction step, decontamination step and ion exchange step. And also, the semi-pilot equipment including decontamination tank, electric heater, filter and ion exchange tower was designed and manufactured.

1. 서 론

NPP (Nuclear Power Plant)의 정기적인 유지보수 기간인 계획예방정비 작업시 발전소 운전 및 보수요원은 계통 내에 침적된 방사성 물질에서 방출되는 방사선으로부터 완벽한 방호는 어렵지만 작업자의 방사성 피폭을 최소화하기 위해 방사성 차폐제의 설치 및 원격 작업용 설비이용 등, ALARA (As Low As Reasonably Achievable) 개념을 도입하여 방사성 구역내 작업자의 방사성

피폭을 저감하기 위한 노력을 경주해 오고 있다. 그럼에도 불구하고 NPP의 운영이력이 증가함에 따라 계통 내에 누적된 방사능 물질로 인해 작업자의 방사선 피폭량은 증가추세에 있으며 특히 방사선 준위가 높은 SG (Steam Generator)와 RCP (Reactor Coolant Pump)의 유지보수시에 작업자가 받는 피폭량은 심각한 수준에 이르고 있다. 국내의 경우, 정상 운전 중에 작업자가 받는 방사선 피폭은 약 20 %이고 나머지 80 %는 정기적으로 수행하는 계획예방정비 작업시 피폭되는 것으로 알려져 있다. 최근 국제 방사선 방호위원회 (ICRP: International Commission on Radiation Protection) 권고 내용 (ICRP-60)이 법제화됨 (과기부 고시 제 98-12호)에 따라 이의 유예기간 종료 (2002년 12월) 후 선량한도가 년 평균 2 rem 정도로 낮아져 모든 방사선 작업 종사자는 지금보다 엄격한 작업관리와 피폭관리가 예상된다.

제염 (decontamination)은 방사성 불순물 (contamination)을 제거하는 모든 방법과 공정, 예를 들면, 건물, 기구 및 장비의 제염, 부품과 계통의 제염 및 방사선에 과다하게 노출된 환경의 제염 등을 포함하므로 선량율을 낮추고 방사성 물질의 전개와 확산을 저지하기 위한 중요한 방법이 된다. 이러한 제염방법은 크게 기계적인 제염, 전기화학적인 제염 및 화학제염 등 3가지 방법으로 분류될 수 있다. 이들 중 화학제염은 방사능 오염물질 자체와 부착된 금속 산화막 및 침적물의 용해를 포함하며, 제염대상에 따라서 방법을 달리하는 데 구성품의 크기가 작을 경우에는 화학용액을 포함하는 큰 용기 (흔히 제염조라 명명)에 구성품을 넣어서 화학적으로 제염하거나 관 혹은 구성품의 내부 표면이 오염되었을 경우는 화학약품을 계통을 통해서 용액을 순환하여 제염하는 방법이 널리 사용되고 있다.

본 연구는 크기가 작은 구성품 혹은 폐금속 등에 적용할 제염방법에 중점을 두고 있으나 개발하고자 하는 제염제는 단순한 구성품의 제염에 한정된 것은 아니라 앞으로 SG 혹은 RCP 등의 부분 혹은 전체 계통에 적용할 수 있는 제염제를 개발하고, 개발된 제염제를 사용한 최적의 제염공정을 확립한 다음, 이를 바탕으로 semi-pilot 제염장치를 설계·제작하는 데 초점을 맞추었다.

2. 본 문

2.1 용해실험

현재 개발하고자 하는 제염공정은 세계적으로 널리 사용되고 있는 CAN-DEREM, CITROX (Citric acid-Oxalic acid), CORD (Chemical Oxidation Reduction Decontamination) 및 NITROX (Nitric acid-Oxalic acid) 공정을 바탕으로 고안하였다.

2.1.1 제염제의 선정

이번 연구는 전체 제염제의 농도가 1 % 미만인 DCD (Dilute Chemical Decontamination) 공정이고, 제염제는 재생이 되어서 사용량이 적을 뿐만 아니라 수지의 사용, 나아가서는 폐기물의 양도 줄일 수 있는 제염제를 찾는데 초점을 맞추었다. 그리하여 철과 강한 착화물을 형성하는 것으로 알려진 EDTA (Ethylenediaminetetraacetic Acid)을 주제염제로 사용할 것으로 결정하였고, 그 외, 분해가 쉬운 유기산 및 첨가제를 선정하여 3개의 화합물로 구성되며, 전체 1 % 이내의 농도범위에서 최적의 제염제를 개발하고자 시도하였다.

일련의 실험에서 결정된 EDTA·2Na와 첨가제의 농도를 고정한 다음, 또 다른 제염제의 선정 및 선정된 제염제의 농도를 결정하기 위한 실험을 진행하였다. 비교를 쉽게 하기 위해 주제염제인 EDTA·2Na와 첨가제의 농도를 일정하게 유지하면서 oxalic acid (옥살산), sodium oxalate

(oxalic acid, disodium salt), citric acid (구연산), hydrazine (히드라진) 및 KI, NaBr 및 NaHSO₄ 등을 사용하여 반응온도 95 °C, 6시간, 용액의 부피 300 mL, 모의 크러드 60 mg 등으로 실험한 결과를 표 1에 나타내었다. 7가지의 화학약품 중에서 옥살산이 가장 좋은 제거율을 나타내었을 뿐만 아니라 옥살산의 농도가 0.05, 0.20 및 0.30 %로 증가함에 따라 제거율 또한 약간씩 증가함을 알 수 있었다. 한편, 구연산의 경우는 구조가 비슷한 옥살산에 비해 제거율이 낮았고, 히드라진을 사용한 실험에서는 pH가 높은 염기성의 용액에서는 거의 금속이온이 제거되지 않음을 관찰할 수 있었다. 결론적으로 옥살산이 EDTA·2Na 및 첨가제와 함께 사용될 때 가장 좋은 용해율을 나타내며 농도가 높을수록 좋은 용해율을 보이고 pH에도 의존하는 것을 알 수 있었다.

2.1.2 첨가제의 선정

우선 EDTA·2Na는 전형적인 착화물로서 특정한 첨가제와 함께 사용될 때 그 역할이 상승되는 것으로 알려져 있으므로 특정 반응조건하에서 최대의 제거율을 나타내는 첨가제를 선정하기 위해 첨가제의 pH 혹은 화학구조 등을 고려함은 물론, 오랫동안 수행해온 화학세정 기술에 근거를 두고 약 90 종류의 가능성이 있는 화합물에 대해 첨가제 실험을 실시하였다. 첨가제 선정실험은 주 오염체인 EDTA·2Na를 사용하고, 용액의 부피 300 mL, 반응온도 95 °C, 6시간, 모의 크러드 60 mg을 사용하여 실시하였다. 반응 후, 제염에서 주요한 금속농도인 Fe, Cr, Ni의 이온농도를 각각 측정하였고, 사용된 크러드를 회수하여 무게를 측정함에 의해 제거율을 계산하였다. 90 종류의 화합물중에서 10 % 이상의 제거율을 보이는 8종류의 첨가제에 대한 결과를 표 2에 나타내었다. 가장 우수한 제거율을 나타내는 유기화합물 A를 첨가제로 결정하였다.

2.1.3 산화제의 선정

만약 침적물이 chromium oxide (Cr₂O₃) 혹은 iron chromite (FeCr₂O₄)와 같이 혼합된 스피넬 형태로 이루어지고 약 10 % 이상의 크롬을 함유할 경우, 앞서 언급한 제염공정에 의해서 용해하기 어렵기 때문에 크롬 (3+) 산화물을 용해성이 매우 큰 chromate, CrO₄(-1), 혹은 bichromate, HCrO₄(-1)로 전환하는 산화공정단계가 필요하다. 비록 많은 화학약품이 산화제로 사용될 수 있지만 NPP에 가장 널리 사용되는 산화제는 permanganate ion을 바탕으로 AP (Alkaline Permanganate), NP (Nitric Permanganate) 및 HP (Permanganic Acid)의 3가지 방법이므로 이를 바탕으로 산화제 및 산화공정을 선정하고자 시도하였다.

산화조건 선정을 위한 실험결과 표 3에 나타내었다. 실험조건은 반응온도 95 °C, 6시간, 용액의 부피 300 mL, 모의 크러드 60 mg 등으로 앞서 언급한 용해실험 조건과 동일하게 반응하여 비교 실험을 실시하였다. 산화제로 과망간산칼륨만을 사용한 방법과 그 외 일반적인 제염 산화조건인 산성용액인 질산과 염기성 용액인 NaOH을 가하여 반응하거나 황산에 의한 결과를 비교한 결과, 산성용액에서 더욱 좋은 제거율을 나타내었고, 산성용액 중에서는 질산이 보다 좋은 제거율을 얻을 수 있었다. 하지만 이 결과는 산 혹은 염기성 용액을 사용하지 않고 과망간산칼륨 용액만으로 산화한 결과와 거의 유사하여, 이 결과만을 고려할 때는 산성 혹은 염기성 용액을 사용하지 않는 산화공정이 좋은 듯하지만 용액의 pH를 포함한 일련의 반응과의 관계를 고려해서 최종 공정을 결정해야 할 것으로 판단되어 이 부분에 대해서는 좀 더 확인실험을 할 예정이다.

2.2 부식실험

모의 크러드의 일정량을 유리로 만든 2 L-reaction kettle (그림 1)에 넣고 테프론 테이프로 감은 SUS줄에 6개의 평판 시편을 매단 후 주어진 실험 조건하에서 부식실험을 실시하였고, 각 실험에 대한 평균 부식율을 표 4에 나타내었다.

부식실험은 우선 조건 1, 3, 5 및 7로 명명된 각각의 산화조건에서 산화공정을 전·후의 시편의 무게를 측정하여 무게 감량을 구했고, 여기에 전표면적을 고려하여 부식량 (mg/cm^2)을 계산하였다. 이것에 시간인자를 고려한 것이 부식율 ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$)이다. 한편, 산화공정이 완료된 후 시편을 꺼내어 건조하여 앞서 언급한 반응조건에 의해 제염공정을 실시하였다. 이때 시험전 중량은 앞서 측정한 무게를 그대로 사용하였고, 제염공정 후의 시편무게를 측정하고, 동일한 방법으로 부식량과 부식율을 구하였다. 그러므로 제염공정 2, 4, 6 및 8은 산화공정과 제염공정에 대한 전체 부식량과 부식율에 해당되는 것이다. 전체적으로 볼 때, 제염공정은 동일한 조건이므로 부식량과 부식율은 전적으로 산화공정에 의해서 결정되는 것으로써 이번에 실시한 4가지의 산화조건 모두는 만족할 정도로 아주 낮은 부식량과 부식율을 나타내었다. 구체적으로 살펴볼 때, 실험 1, 실험 3, 실험 2, 및 4의 순서로 낮은 부식량과 부식율을 관찰할 수 있었다. 하지만 본 부식실험은 단지 2 L-reaction kettle을 사용하여 작은 stirring bar의 교반에 의한 유속 정도에서 구한 결과인 반면에 앞으로 사용하게될 초음파 진동설비 (ultrasonic vibrator)와 같은 빠른 유속하에서는 부식율이 높을 것으로 예상되므로 제작한 semi-pilot 장치를 사용하여 부식율 실험을 실시할 예정이다. 또한 SUS 재질에 비해서 인코넬이 보다 높은 부식경향을 나타낸 점이 특이하게 생각되므로 이 부분에 대한 실험을 고려중이다.

2.3 최적 제염공정의 확립

지금까지 실시한 일련의 실험결과를 정리하면 다음과 같다.

- (1) 산화조건 : 과망간산칼륨만을 사용하거나 산성 용액이 보다 우수한 제거율을 나타냄
- (2) 주 제염제 : EDTA · 2Na와 옥살산으로 결정함
- (3) 첨가제 : 유기 화합물 A로 선정함
- (4) 제염제의 농도 : 제염제는 EDTA · 2Na, 옥살산 및 첨가제 A의 3가지 화합물로 제조되었으며 전체 농도는 1 % 이하이고 각각의 농도는 최대의 금속에 대한 용해성을 가지는 농도로 결정함
- (5) 제염시간 : 6시간 전·후가 될 것으로 생각되나 좀 더 구체적인 실험을 실시하기로 결정함
- (6) 산화온도 및 반응온도 : 금속의 용해성과 옥살산의 사용을 고려하여 85~95 °C로 결정함

일련의 실험으로 결정된 실험조건으로 산화처리공정 {과망간산칼륨 (0.05 %) + 황산 (0.05 %)}, 제염공정을 실시한 후 환원처리 (옥살산), 활성탄 처리 및 양이온 혹은 음이온 수지탑 등을 통과시키면서 단계별로 금속이온의 농도를 측정함으로써 제염공정 후에 용출되는 금속이온에 대한 처리방법을 결정하고자 일련의 실험을 실시하였다. 산화처리 혹은 제염공정 후에 분해처리공정, 양이온 혹은 혼상 이온탑 혹은 활성탄탑 공정을 거치는 단계별로 용출금속 이온의 농도를 측정하여 최종적으로 전체 제염공정을 결정하고자 시도하였고 결과를 표 5에 나타내었다.

2.4 제염장치의 설계 및 제작

아직 최종적으로 공정을 결정할 정도로 실험을 많이 실시한 것은 아니므로 앞으로 공정상에 개

선할 부분은 많을 것으로 생각되지만 그 동안의 실험결과를 바탕으로 semi-pilot 규모의 제염장치를 설계하여 제작하였다. 장치는 기본적으로는 CORD 공정을 바탕으로 설계·제작하였고, 장치의 재질은 PWR에 가장 널리 사용되는 SUS-304의 재질을 선택하였다. 주요한 설비로는 제염대상물을 가할 제염조, 필터, 일련의 실험에서 결정된 공정에 의한 산화제의 분해처리를 위한 활성탄탑, 양이온을 제거할 양이온탑, 크롬이온 혹은 최종 정화를 위한 음이온 혹은 혼상 이온탑, 필터 및 각종 펌프를 포함하여 설계·제작하였다. 이번에 제작된 semi-pilot 규모의 제염장치를 그림 2에 나타내었다.

제염조는 제염액의 유동에 대한 고려를 하여 제염조의 밑바닥에 초음파 진동설비 (ultrasonic vibrator)를 설치하여 용액의 교반뿐만 아니라 제염대상물의 산화피막의 탈리를 용이하게 설계하였으며, 이러한 진동설비는 외부에서 조절이 가능하도록 제작하였다. 제염공정에 있어서 제염온도의 조절은 매우 중요한 개념이므로, 제염조 내의 용액의 온도를 조절할 수 있는 전기히터 (heater)는 6 kW급 2대를 설계하여 1대는 설정온도보다 2 °C 이하에서 전원이 꺼지고 나머지 1대가 설정온도까지 가동되게 하여 제염액이 과열되는 것을 방지하였다. 전기히터를 포함한 전원설비는 control box의 스위치에 의해서 작동되도록 제작되었다. 필터는 필터 전, 후에 설치되어 있는 압력계의 차압 (>0.15 mPa)에 의해서 교체시기를 결정하는 데 만약 실제 공정 중에 이 이상의 차압이 생기게 되면 bypass line으로 운전하도록 설계하였다. 그 외, 제염공정에는 양이온, 음이온 및 활성탄탑을 통과한 다음 폐액처리를 하도록 설계, 제작하였다.

3. 결 론

모의 크러드를 사용한 용해실험 결과로부터, 산화공정단계는 과망간산칼륨만을 사용하거나 산성 용액이 보다 우수한 제거율을 나타낸 것으로 확인되어 황산 혹은 인산을 사용하되 부식을 고려하여 산의 농도를 줄이는 방법을 시도 중에 있다. 제염제는 EDTA·2Na, 옥살산 및 첨가제 A의 3가지 화합물로 제조하였으며 전체 농도는 1 % 이하이고 각각의 농도는 최대의 금속에 대한 용해성을 가지는 농도로 정하였다. 제염시간은 6시간 정도로 충분하며 산화온도 및 반응온도는 금속의 용해성과 옥살산의 사용을 고려하여 85~95 °C, 가능하면 85 °C 부근에서 최적의 공정을 모색하고 있다. 현재까지 설정된 공정은 산화공정단계 - 환원공정단계 - 제염공정단계 - 활성탄 처리 - 양이온 혹은 음이온 수지탑 통과 - 제염폐액처리 등으로 결정하였으며, 보다 효과적인 제염공정을 설정하고자 제작된 semi-pilot 장치를 이용하여 실험을 진행 중에 있다.

참고 문헌

1. 고리 4호기 안전주입계통 6" 역지밸브 손상원인 규명, TM99NP18.T2000.109, 전력연구원 (2000)
2. RCP 및 SG 제염공정 개발을 위한 타당성 조사연구, TR97NS09.S1999.58, 전력연구원(1999)

표 1. 제염제 선정을 위한 용해실험 결과

No.	화학약품명	농도 (%)	pH	용출 금속이온 농도 (mg/L)			불용해물 (mg)	제거율 (%)
				Fe	Ni	Cr		
1	Oxalic acid	0.05	3.15	36.40	0.52	0.47	44.53	25.78
		0.20	2.40	35.40	0.92	1.36	44.39	26.02
		0.30	2.37	34.50	4.00	3.30	42.75	28.75
2	Sodium oxalate	0.30	4.22	36.10	0.20	0.95	44.56	25.73
		0.30	4.65	32.10	0.27	0.63	46.33	22.78
3	Citric acid	0.10	3.34	31.70	0.15	0.65	46.54	22.40
		0.30	2.90	31.30	4.60	3.00	43.97	26.70
4	Hydrzine	0.05	5.47	29.80	2.27	1.07	46.33	22.78
		0.30	8.70	3.20	0.18	0.28	58.48	2.53
5	KI	0.30	3.56	31.80	0.25	0.64	46.46	22.57
6	NaBr	0.30	3.51	34.00	0.17	0.65	45.57	24.05
7	NaHSO ₄	0.30	3.64	33.80	1.06	0.92	45.20	24.67

표 2. 우수한 제거율을 나타내는 첨가제

No.	화학약품명, pH	용출 금속이온 농도 (mg/L)			불용해물 (mg)	제거율 (%)
		Fe	Ni	Cr		
1	유기화합물, A로 명명	33.30	0.20	0.74	45.81	23.65
2	Hydrazine, 8.90	24.00	0.04	0.40	49.87	16.90
3	Hydrazine · 2HCl, 4.66	25.90	0.25	0.59	48.93	18.45
4	Sodium persulfate, 3.54	40.20	0.31	0.68	42.94	28.43
5	Ammonium sulfide, 8.93	28.90	0.35	0.55	47.67	20.55
6	Sodium erythorbate, 5.68	24.00	0.25	0.53	49.74	17.10
7	Sodium sulfate, 5.13	15.99	0.03	0.38	53.37	11.05
8	Manganesea (IV), 8.41	13.40	0.67	0.52	53.97	10.05

표 3. 산화제 선정에 위한 실험결과

No.	산화조건	용출 금속이온 농도 (mg/L)			불용해물 (mg)	제거율 (%)
		Fe	Ni	Cr		
1	KMnO ₄ (0.05 %), 6 h	35.30	8.50	35.60	26.56	55.73
2	KMnO ₄ (0.05 %)+NaOH (0.05 %), 6 h	30.70	15.10	27.80	29.36	51.07
3	KMnO ₄ (0.05 %)+HNO ₃ (0.05 %), 6 h	29.30	15.00	35.60	26.57	55.72
4	KMnO ₄ (0.05 %)+H ₂ SO ₄ (0.05 %), 6 h	32.30	9.29	35.00	27.76	53.73

표 4. 평균 부식율

실험 (No.)	조건	시편	평균 부식율 (mg/cm ² · h)
1	1	SUS 304	0.0215
		SUS 316	0.0240
		Inconel 600	0.0275
	2	SUS 304	0.0125
SUS 316	0.0210		
Inconel 600	0.0150		
2	3	SUS 304	0.0025
		SUS 316	0.0030
		Inconel 600	0.0100
	4	SUS 304	0.0030
SUS 316	0.0035		
Inconel 600	0.0065		
3	5	SUS 304	0.0060
		SUS 316	0.0070
		Inconel 600	0.0185
	6	SUS 304	0.0040
SUS 316	0.0070		
Inconel 600	0.0095		
4	7	SUS 304	0.0035
		SUS 316	0.0020
		Inconel 600	0.0070
	8	SUS 304	0.0025
SUS 316	0.0025		
Inconel 600	0.0070		
<p>공통사항 : 크러드 사용량 206 mg, 부피 1 L 실험 1 : 크러드 조성 (ppm): Fe 66.2, Ni 99.8, Cr 49.6 실험 2 : 크러드 조성 (ppm): Fe 32.9, Ni 15.9, Cr 38.4 실험 3 : 크러드 조성 (ppm): Fe 40.4, Ni 69.4, Cr 44.6 실험 4 : 크러드 조성 (ppm): Fe 34.0, Ni 51.6, Cr 38.4 조건 1, 5 : 표 3 공정 3의 산화공정 조건 3, 7 : 표 3 공정 2의 산화공정 조건 2, 4, 6, 8 : 결정된 최적의 제염공정</p>			

표 5. 전체 제염공정을 결정하기 위한 일련의 실험결과

방법	처리공정	용출 금속이온 농도 (mg/L)			비고
		Fe	Cr	Ni	
1	KMnO ₄ (0.05 %)+H ₂ SO ₄ (0.05 %)	<0.1	36.60	74.60	부피 : 500 mL
	옥살산 분해	-	42.20	79.80	1 h
	활성탄 처리	-	0.46	44.30	3 h
	양이온 수지통과	-	0.42	<0.1	1 h
2	KMnO ₄ (0.05 %)+H ₂ SO ₄ (0.05 %)	<0.1	36.60	74.60	부피 : 500 mL
	활성탄 처리	17.5	19.00	26.90	3.0 h
	양이온 수지통과	3.5	17.20	<0.1	1.0 h
3	산화 처리/옥살산 분해/제염공정	41.20	40.20	76.00	부피 : 500 mL
	활성탄 처리 (H ₂ O ₂ 첨가)	5.00	24.20	7.30	3.5 h
	양이온 수지통과	0.60	6.50	<0.1	1.5 h
	음이온 수지통과	<0.1	<0.1		0.5 h
4	산화 처리/옥살산 분해/제염공정	39.60	33.40	35.50	부피 : 500 mL
	양이온 수지통과	1.10	1.74	0.64	5.0 h
	활성탄 처리 (H ₂ O ₂ 첨가)	1.30	2.23	0.61	1.5 h
	양이온 수지통과	0.60	2.36		0.5 h
5	산화 처리/옥살산 분해/제염공정	55.80	64.40	51.20	부피 : 500 mL
	활성탄 처리 (H ₂ O ₂ 첨가)	36.50	51.90	25.30	5.0 h
	양이온 수지통과	32.30	21.00	0.47	1.5 h
	환원제 첨가/양이온 수지통과	<0.1	10.10	<0.1	0.5 h

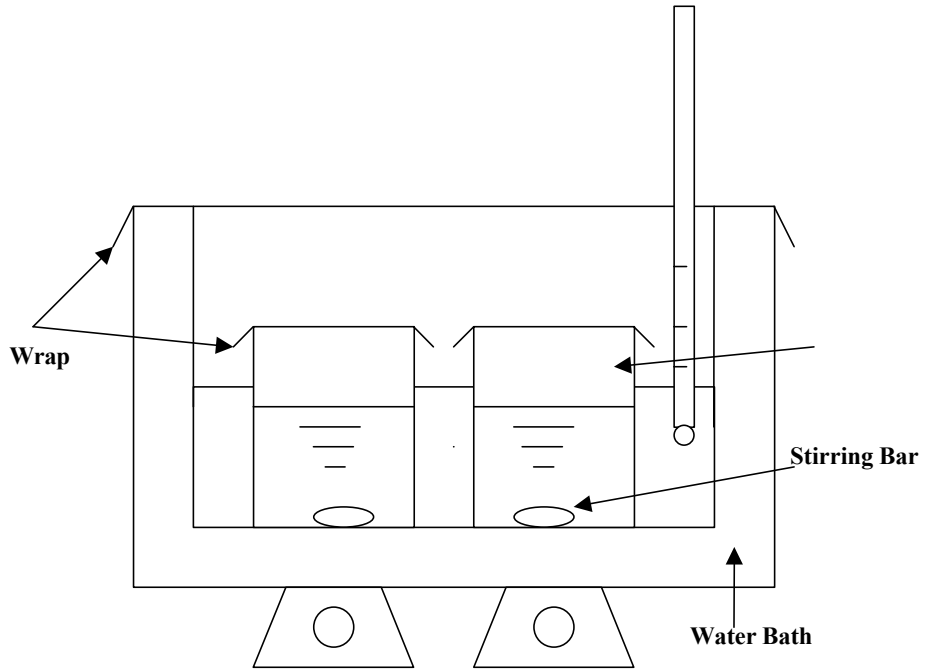


그림 1. 용해실험 장치



그림 2. 전체 semi-pilot 제염장치