'2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

# $CF_4/O_2$ 혼합기체 플라즈마를 이용한 S/G tube 표면 제염 연구

## A Study on Surface Decontamination of S/G Tube with $CF_4/O_2$ r.f. Plasma

**서용대, 김용수**
**한양대학교**
**서울시 성동구 행당동** 17

**정종헌, 오원진**
**한국원자력연구소**
**대전광역시 유성구 덕진동** 150

## 요 약

**원자로** 1**차 계통의 배관·기기류는** U, Pu**과 같은** TRU **핵종 등과 방사화한 부식생성물**(CP)**이나 핵분열 생성물**(FP)**이 냉각수와 함께 운반되어 부착 또는 침착되어 오염될 수 있다. 이들 표면 오염 기기들의 건식 플라즈마 제염의 적용성을 입증하기 위해 이 연구에서는 국내 원자력발전소에서 교체된 증기발생기의 인출 전열관을 대상으로 오염핵종 성분을 분석하였고 주 오염 핵종들에 대한 기체 플라즈마 제염을 수행하였다. 성분분석결과 부식생성물**(CP)**인** Co **핵종이 전체의** 83% **정도를 차지하였으며** Mn**이 그 다음이었다. 이들 두 핵종에 대한** $CF_4/O_2$ **혼합기체 플라즈마 반응 실험 결과 온도에 상관없이** $O_2$**의 몰비가** 20%**일 때 최대로 높은 식각율을 나타내었다. 반응률은** Mn**이** Co**보다 높았으며,** Co**의 경우** 290℃**에서는 반응이 일어나지 않지만** 350  380℃ **사이에서의 식각율은 온도에 따라 거의 선형적인 증가를 보였다. 이때의 질량결손은** Co**가** 700mg/dm$^2$, Mn**의 경우** 3,200mg/dm$^2$**를 나타내었으며, 따라서 플라즈마를 이용하여 이들 표면 오염 핵종 제염의 충분한 가능성을 확인하였다. 실험결과의 논의를 위해 광학적 측정장치인** OES(Optical Emission Spectroscopy)**를 이용하여** F**와** CO**의** intensity**를 측정한 결과 가장 반응율이 높은 기체 조성일 때와 같이** $CF_4$ **와** $O_2$ **의 기체 조성비율** 4:1 **일 때 최대** intensity**를 나타내었다.**

## Abstract

Equipments and components in the primary circuit of the nuclear power plant such as pipings and valves can be contaminated by TRU elements and radioactive corrosion and fission products. To demonstrate the applicability of dry plasma gas decontamination process to the surface contaminated equipments or components, decontamination experiments are carried out. In this study inconel tube is chosen for the target material, considering that the contaminated SG is extracted in a domestic nuclear plant. According to the $\gamma$- spectrometry, Co and its isotopes are the principal contaminants in the extracted tubes. Therefore research on the etching reaction of Co and Mn in $CF_4/O_2$ gas plasma is carried out at temperatures of up to 380℃ under the total pressure of 0.45 Torr. The reaction rates are investigated as functions of $CF_4/O_2$ ratio and substrate temperature. Experimental results show that the optimum gas composition is 80%$CF_4$ - 20%$O_2$ and Co and Mn are etched out well enough. Even though Co has the lower etching rate than Mn. Above 350℃ Cobalts starts to be etched significantly. It is found that as the substrate temperature increase at 350  380℃, the etching rate is enhanced linearly. OES analysis demonstrates that the intensities of F atom and CO are maximized at the optimum gas composition. It is confirmed that dry decontamination technique using plasma for, at least, surface-contaminated parts or equipments is quite feasible and applicable.

## 1. 서 론

원자로 운전 중에 원자로 1차 계통의 배관·기기류 등 주요 기기 부품은 U, Pu과 같은 TRU 핵종 등과 방사화한 부식생성물(CP)이나 핵분열 생성물(FP)이 냉각수와 함께 운반되어 부착 또는 침착되어 오염될 수 있다.

이러한 오염 기기의 제염 수행을 위해서는 오염 핵종과 폐기물의 방사선 준위 및 형태와 상태를 고려하여 단일 혹은 둘 이상의 복합 처리 공정이 선정된다. 이때 선택의 중요한 기준 중의 하나는 2차 폐기물의 발생정도와 함께 어떤 공정이 최대 총폐기물량의 감용 효과를 낼 수 있는 가하는 것인데 이러한 관점에서 금속의 부식막 등에 축적되는 방사성 부식 생성물(CP)과 핵분열 생성물(FP) 핵종이나 U, Pu와 같은 TRU 작업 중 발생하는 표면 오염성 폐기물의 경우 표면의 오염만을 선택적으로 제거할 수 있다면 모재(base or substrate material)의 제염 처리가 불필요해짐에 따라 엄청난 폐기물 감용 효과와 함께 공정의 축소에 따른 지대한 경제적 효과를 거둘 수 있다

따라서 필요한 제염 설비도 줄이고 2차 폐기물의 양도 획기적으로 줄이면서도 기존의 습식처리[1]에서와 같은 제염 효과를 얻을 수 있는 건식제염 방법의 필요성이 대두되게 되었다.

위에서 언급한 표면성 오염의 주요 핵종들은 대개 불연성 천이 금속 원소군(non-incinerable radioactive transition metal elements)에 속하는데 이들은 Co, Fe, Ni, Cr, Mn, Mo, Tc, Ru, Rh와 같은 방사성 부식 생성물(CP)이나 핵분열 생성물(FP), 그리고 U, Pu와 같은 TRU들을 들 수 있으며, 이러한 표면 제염에 일본과 미국 등 주요 원자력 선진국에서는 초임계 처리와 플라즈마 처리 등과 같은 건식 제염에 관한 연구를 꾸준히 진행하여 왔으며 최근에는 선택적 제염성이 뛰어난 기체 플라즈마를 이용한 건식 처리 방식의 연구가 활발히 진행되고 있다.

플라즈마를 이용한 방사성 폐기물 건식 제염 처리 기술의 요체는 플라즈마 발생 장치를 통해 발생한 각종 반응성이 높은 화학적 물질을 이용하는 것으로 고온 플라즈마 반응 공정은 일반 소각공정의 고열과 함께 높은 반응성 화합물을 형성함으로써 다이옥신(dioxins)이나 퓨란(furan)같은 유해 부산물의 생성을 억제할 수 있으며, 저온 플라즈마의 화학공정은 선택적 화학 공정을 이용해 제염하는 비열, 비평형 공정이다. 이들 플라즈마 반응 공정의 장점은 화학적으로 반응성이 뛰어난 입자를 생성 휘발시켜 선택적으로 제염이 가능하고 반응생성물을 높은 활성도를 갖는 비활성 매질로 변환시킬 수 있다는 점이다. 또한 플라즈마 제염 공정은 기존 공정에 비해 매우 짧은 시간동안에 매우 높은 온도로 반응물을 가열할 수 있으며, 석탄 또는 오일을 사용했을 때에 비해 단지 5% 이하의 기체량만을 사용함으로써 방출기체의 생성을 줄임은 물론 높은 에너지 밀도를 갖고 있어서 작은 설비와 간단한 공정으로 처리가 가능하다. 또한 사용하는 기체가 불활성 기체뿐만 아니라 산화/환원 기체도 모두 가열할 수 있기 때문에 불필요한 주변의 오염 없이 반응을 통제할 수 있다.

U와 Pu의 경우 여러 가지 fluoric 가스($O_2F_2$, $ClF_3$, $CF_4/O_2$, etc.)를 이용하여 불화반응(fluorination reaction)을 통해 불소화합물($UF_6$ 형태)로 전환시키는 다양한 연구가 개발 또는 진행중이다.[2-5] 또한 부식 생성물(CP)이나 핵분열 생성물(FP)의 경우 carbonlyl 반응을 통해 낮은 용융점과 비등점, 그리고 휘발 및 승화성의 특성[6]을 갖고있는  카보닐화합물로 변환시켜 오염핵종을 제염하는 연구가 진행 중이다.

따라서 본 연구에서는 최근 국내에서 교체된 증기 발생기 전열관 제염을 수행하고자 인출 전열관

을 γ-spectroscopy를 이용하여 성분분석을 수행하였다(그림 1). 성분 분석 결과 Co-58, 60, I-131, Mn-54, 그리고 Ag-110m 등이 검출되었으며 이 중 83% 정도가 전형적인 부식생성물인 Co-58과 60이었다. 따라서 부식생성물(CP) 핵종으로 Co, Mn 원소를 선정하여 실험을 수행하였다.

## 2. 실 험

### (1) 시편준비

실험여건상 방사성 동위원소를 직접 사용할 수 없기에 식각 조건이 더 까다로운 bulk 형태의 순수 금속을 사용하였다. 각 시편에 대한 성분은 99.8%이상의 시편을 사용하였다. 두 가지 시편 모두 low speed diamond cutter로 1mm 가량의 얇은 사각형태로 절단한 후 grid #600의 sandpaper로 표면을 polishing하였고, 코발트 시편을 제외하고는 아세톤을 넣은 초음파 세척기로 세척을 한 다음 수분제거를 위해 플라즈마 용기 내에서 200℃로 약 10분간 baking하였다.

### (2) 실험 절차 및 방법

본 연구의 목적에 따라 $CF_4/O_2$ 혼합기체 플라즈마를 원활히 발생시킨 후 플라즈마와 시료물질인 코발트와 망간이 계속적인 반응을 유지하도록 반응 실험 장치를 설계 제작하였다 (그림 2). 반응 용기는 샤워 헤드 위쪽으로 혼합 기체가 주입되고 이 샤워 해드와 시편 고정판 사이에 r.f. power가 작용해 혼합기체 플라즈마를 발생하게 된다. 시편 고정판 아래에는 열원과 온도를 조절하기 위한 thermocouple이 장착되어 있고 진공 용기내 플라즈마 샤워 해드와 시편간의 간격은 상하 조절 가능하나 실험 중에는 그 간격을 5cm로 일정하게 유지시켰다. 시편의 온도는 최고 600°C까지, r.f. power generator의 출력은 600W까지 조절이 가능하다. 반응 기체인 $CF_4$ 기체와 $O_2$ 기체는 99.999%의 고순도 기체로 유량은 모두 mass flow controller에 의해 미세 조절될 수 있다. 또한 이 실험 장치는 플라즈마를 유지한 채 피 제염율의 장입과 인출을 자유롭게 하기위하여 그림 우측의 load-cell을 장착하였다. 기존의 장비에서는 계속 진공을 유지할 수 없어 연속적인 피 제염율의 제염이 불가능 했던 것을 보완한 것으로 이것은 반도체 공정 등에서 이용하고 있는 once-through 개념과 동일한 것으로 본 장비에서는 수동으로 bar를 이용해 오염물 및 제염용 시편을 장입/인출 할 수 있도록 하였다. CP 핵종에 대한 식각 실험은 $CF_4/O_2$의 비를 조절하면서 가장 식각율이 높은 $CF_4/O_2$비를 찾아내는 것으로부터 시작하였다. 또한 실험시편을 플라즈마 반응 용기에 넣어 시편 지지대의 온도를 380℃로 고정하고, r.f. power는 220W로 하여 $O_2$ 기체의 몰분율을 10, 15, 20, 25%의 형식으로 변화시켜 주면서 각각 120분씩 반응시켜 반응 전후의 질량 차를 측정하였다. 다음은 시편지지대의 온도를 290, 350℃로 낮추어 실험을 수행하였다. 위와 같은 방법으로 시편 표면의 온도에 따른 식각율이 가장 높은 $CF_4/O_2$ 비를 찾아낸다. 최적의 $CF_4/O_2$ 비의 이론적 배경을 뒷받침하기 위해 여러 조건들에서 OES 분석도 병행하였다. 또한 시편 표면의 온도에 따른 반응 식각율을 조사하기 위해 r.f. power를 220W로 고정하고 최적의 $CF_4/O_2$ 비로서 시편지지대의 온도를 290, 350, 380℃로 변화시켜 주면서 각각 120분씩 반응시켜 식각율의 온도의존성 실험을 수행하였다.

## 3. 결과 및 논의

증기발생관 제염을 위한 부식생성물(CP)핵종의 최적 제염 공정 확보 실험은 우선 시편표면의 온도와 r.f. power를 고정하고 $CF_4/O_2$ 혼합기체의 비를 변화시키면서 최적의 $CF_4/O_2$ 비를 찾고 다음에는 시편표면의 온도와 r.f. power에 따른 최적의 $CF_4/O_2$ 비를 구하는 실험을 수행하였다. 아울러 반응시간에 따른 식각실험은 플라즈마 반응 전후의 질량 차이를 측정하고 이 질량차를 $mg/dm^2$로 나타내었다. 또한 OES를 이용하여 F 원자의 측정실험을 병행하여 수행하였다.

### 가. Co 식각 실험 결과

<u>혼합기체 조성 변화에 따른 반응율 변화</u>

$CF_4/O_2$ 혼합기체 조성비에 따른 반응율 실험은 $CF_4/O_2$ 기체의 최적 조성비를 찾는 실험을 먼저 수행하였다. 그림 3은 RF 출력이 220W, 온도가 380℃, $CF_4/O_2$ 혼합기체의 총 흐름 량을 100sccm, 반응시간은 120분씩 일 때의 $O_2$의 몰분율을 13, 15, 17, 20, 23, 25% 등으로 변화시켰을 때의 실험결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 20% $O_2$ 몰분율에서 가장 높은 반응율을 나타내며 이때의 $O_2$ 몰분율이 $CF_4/O_2$ 혼합기체 플라즈마와 코발트 반응에 있어 최적치가 됨을 알 수 있다.

<u>시편 표면 온도 변화에 따른 반응율 변화</u>

온도에 따른 영향을 살펴보기 위해 RF 출력을 220W로 고정하고 위 실험 결과에서 얻어진 최적 조성비인 $CF_4/O_2$(20%) 비로서 시편 지지대의 온도를 290, 350, 380℃로 변화시켜주면서 각각 120분씩 반응시켜 에칭율의 온도 의존성 실험을 수행하였다. 그림 4의 실험결과를 보면 알 수 있듯이, 온도가 올라감에 따라 에칭율이 증가함을 알 수 있다. 또한 290℃에서는 에칭이 일어나지 않다가 350℃에서는 약간의 에칭율을 보이고 있으며 380℃에서 급격히 증가한 높은 에칭율을 보이고 있다. 여기에서 알 수 있듯이 코발트는 온도에 따라 의존성이 큰 것을 알 수 있다. 이것은 350℃를 넘어야 코발트와 CO 간의 결합이 이루어져 코발트 카보닐 화합물을 이룬다는 것을 의미하며, 코발트와 F 간의 반응에 대해서도 추가 연구가 필요하다고 사료된다.

<u>SEM 분석 결과</u>

코발트 시편을 플라즈마 반응을 시킨 뒤 표면 반응기구 해석을 위해 SEM 분석을 수행하였다. 그림 4는 코발트의 실험전(그림 5(a)) 시편을 나타내고 그림 5(b)(c)(d)는 실험 후 미세구조 사진이다. 그림에서 보여지듯이 코발트는 두 종류의 모습을 관찰할 수 있었다. 하나는 가뭄에 땅이 갈라지듯 모두 갈라진 형상이었고 다른 하나의 표면은 반응이 진행되어 전체적으로 거친 모습을 볼 수 있었다.

나. Mn 플라즈마 반응 실험 결과

<u>혼합 기체 조성비에 따른 반응율 변화</u>

금속 망간의 기체 조성비에 따른 반응율 실험은 금속 코발트 실험과 동일한 방법으로 실험을 수행하였다. 그림 6은 RF 출력이 220W, 온도가 380℃, $CF_4/O_2$ 혼합기체의 총 흐름양은 100sccm, 반응시간은 120분씩 일 때의 $O_2$의 몰분율을 10, 15, 20, 25, 30% 등으로 변화시켰을 때의 실험결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 금속 코발트 결과에서처럼 $O_2$의 몰분율이 20%일 때가 $CF_4/O_2$ 혼합기체 플라즈마와 망간의 반응에서 최적치 임을 알 수 있다.

<u>시편 표면 온도 변화에 따른 반응율 변화</u>

금속 망간의 온도에 따른 영향을 보기 위해 최적 조성비인 20% $O_2$ 몰분율에서 그리고 RF 출력을 220W로 고정하고 반응시간을 각각 120분씩으로 하여 시편지지대의 온도를 290, 350, 380℃로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 그림 7에서 나타나 있듯이 역시 온도가 증가함에 따라 에칭율이 증가함을 알 수 있었다. 금속 망간을 290℃에서는 약간의 에칭율을 보이고 있으나 350℃에서 부터는 높은 에칭율을 보임을 알 수 있다.

<u>SEM 분석 결과</u>

망간 시편은 플라즈마 반응을 시킨 후의 표면 반응 기구 해석을 위해 코발트와 마찬가지로 SEM 분석을 수행하였다. 그림 8은 망간의 플라즈마 반응 후의 SEM 사진인데 (a)는 반응전 깨끗한 모습을 보인데 반해 (b)는 식각 반응이 격렬히 일어나 많은 소공(pit)들이 생성됨을 알 수 있었다.

<u>OES를 통한 분석 결과</u>

코발트와 망간 시편 모두를 OES 통한 실험을 병행하였다. $CF_4/O_2$ 플라즈마에 대해서 $O_2$ 몰분율을 0 80%까지의 OES 결과를 그림 9에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있듯이 $O_2$ 몰분율이 증가함에 따라서 O atom(777.75nm)의 intensity는 계속 증가함을 알 수 있었으며, $O_2$ 몰분율이 증가함에 따라서 불화반응의 주 etchant인 F(685.6nm, 703.7nm) atom의 intensity는 20% $O_2$ 몰분율에서 최대가 됨을 알 수 있다. 또한 카보닐 반응의 주 etchant인 CO(483.64nm) atom의 intensity도 20% $O_2$ 몰분율에서 최대가 됨을 알 수 있다. 이것은 앞서의 실험결과가 모두 20%에서 반응율이 가장 높은 것을 잘 설명해 주고 있다.

## 4. 결 론

**인출 전열관의 부식 생성물(CP) 핵종 건식 제염 공정 확보를 위해 Co와 Mn의 $CF_4/O_2$ 혼합기체의 플라즈마 반응 실험 결과 $O_2$의 몰비가 온도에 상관 없이 20% 일 때 최대로 높은 식각율을 보였다. 반응율은 Mn이 Co보다 높았으며 Co의 경우 290℃에서는 반응이 일어나지 않지만 350 380℃ 사이에서의 식각율은 온도에 따라 거의 선형적인 증가를 보였다. 따라서 부식 생성물(CP)인 Co과 Mn의 최적 제염 공정은 $CF_4/O_2$ 기체 플라즈마에서 20% $O_2$의 몰비, 380℃이상의 온도에서, 그리고 출력은 220W이상 일때가 최적 제염 공정임을 도출하였다. 그러므로 부식 생성물(CP)의 경우 좀 더 높은 온도와 플라즈마 출력을 증가시키면 짧은 시간내에 충분히 제염이 가능하다고 판단된다. 따라서 이 실험을 통해 플라즈마를 이용한 건식 제염의 가능성을 충분히 확인할 수 있었으며, 또한 전체반응은 카보닐반응과 불화반응이 동시에 일어나는 것으로 판단되며 따라서 F의 영향등을 고려한 전체 반응기구의 규명과 실제 산업현장에 적용할 수 있는 실용화를 위해 추가 연구가 필요하다고 사료된다.**

## 5. 참고문헌


[1] J.J. Barghusen, A.A. Jonke, N.M. Levitz, M.J. Steindler, and R.C. Vogel, *Fluid-Bed Fluoride Volatility Processing of Spent Fuel Reactor Materials,* Progress in Nuclear Energy, Series III, Vol. 4, Process Chemistry, C. E. Stevenson, E. A. Mason, A. T. Gresky (eds.), *Pergamon Press*, (1970) 347.

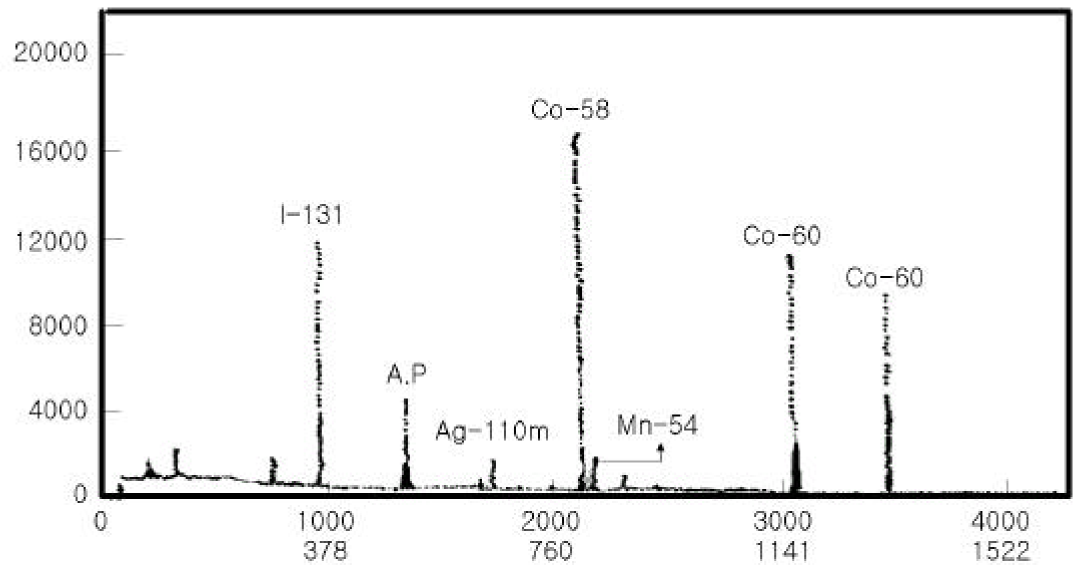
[2] J.G. Malm, P.G. Eller, and L.B. Asprey, Low-Temperature Synthesis of Plutonium Hexafluoride Using Dioxygen Difluoride, *J. Am. Chem. Soc*., 106(1984)2726.

[3] E.B. Munday and D.W. Simmons, Feasibility of Gas-Phase Decontamination of Gaseous Diffusion Equipment, *K/TCD-1048, Oak Ridge K-25 Site*(1993)

[4] E.B. Munday, Preconceptual Design of the Gas-Phase Decontamination Demonstration Cart, *K/TCD-1076, Oak Ridge K-25 Site*(1993)

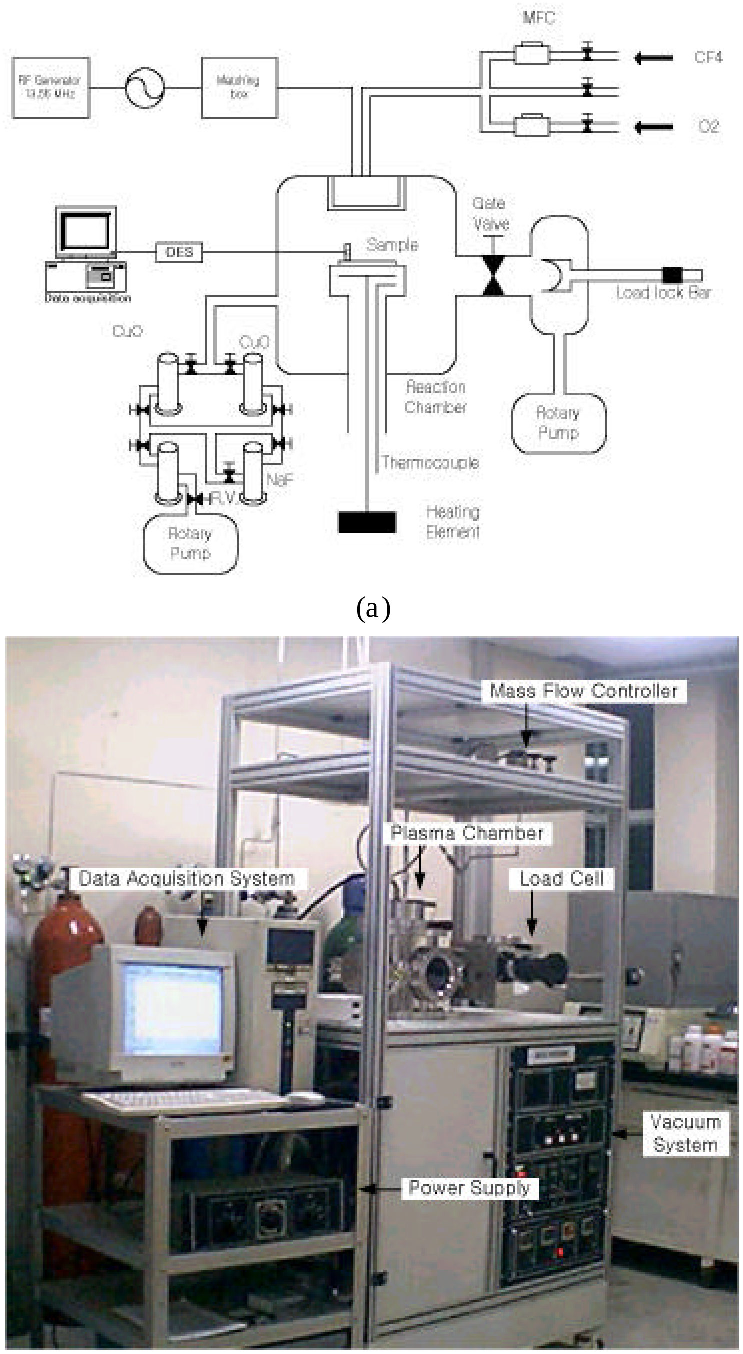
[5] K. Tatenuma, Y. Hishinuma, and S. Tomatsuri, Newly Developed Decontamination Technology Based on Gaseous Reactions Converting to Carbonyl and Fluoric Compounds, *Nucl. Tech*., V. 124(1998)147.

[6] J.C. Bailar, H.J. Emeleus, S.R. Nyholm, and A.F. Trotman-Dickenson, Comprehensive Inorganic Chemistry, *Pergamon Press*, New York(1973)




| Nuclide | Half Life | Specific Activity |
|---|---|---|
| I-131 | 8.0d | 15,745 Bq/g |
| Co-58 | 70.9d | 54,039 Bq/g |
| Mn-54 | 312.2d | 5,010 Bq/g |
| Co-60 | 5.27y | 60,520 Bq/g |
| Ag-110m | 249.8d | 3,600 Bq/g |

Figure 1. $\gamma$-spectroscopy of S/G tube




(a)

(b)

Figure 2. Schematic and photograph of decontamination apparatus for CP nuclides.

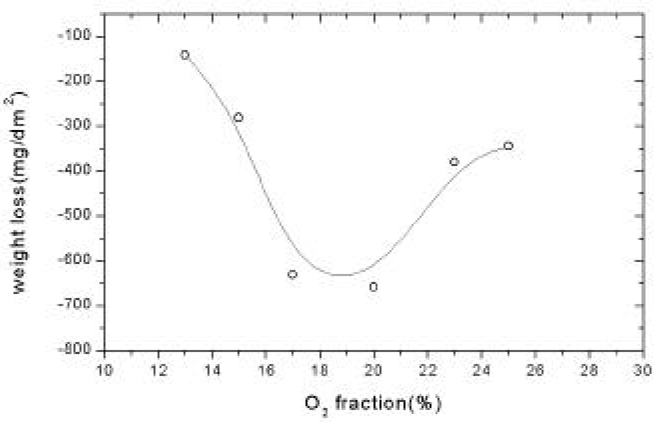



Figure 3. Co etching reaction rate vs. $O_2$ mole fraction at 380℃
(total flow rate: 100sccm, reaction time: 120min.)

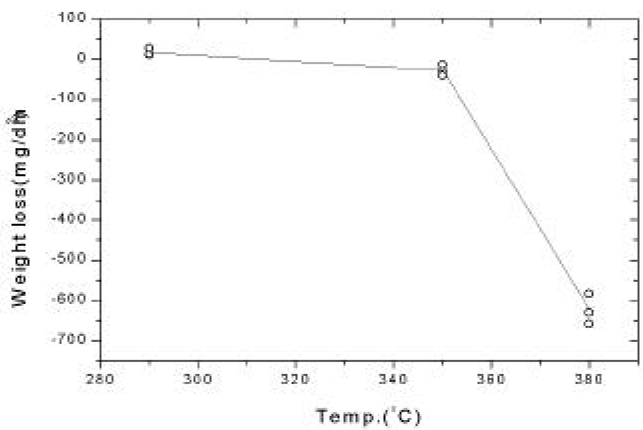
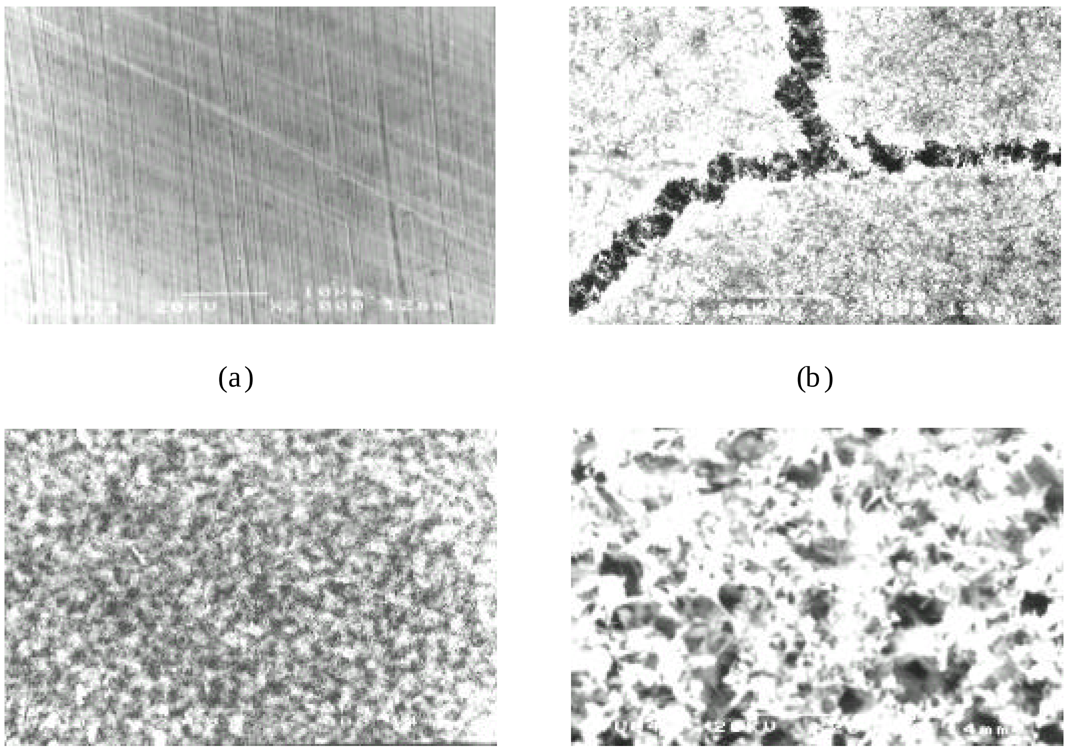



Figure 4. Co etching rate vs. substrate temperature at 220W
(total flow rate: 100sccm, reaction time: 120min., 20% $O_2$ mole fraction)



(a) (b) (c) (d)

Figure 5. Co surface morphology by SEM
(a) before reaction (×2,000) (b) $CF_4/O_2$ (20%)(×2,000)
(c) $CF_4/O_2$ (20%)(×2,000) (d) $CF_4/O_2$ (20%)(×20,000) plasma reaction

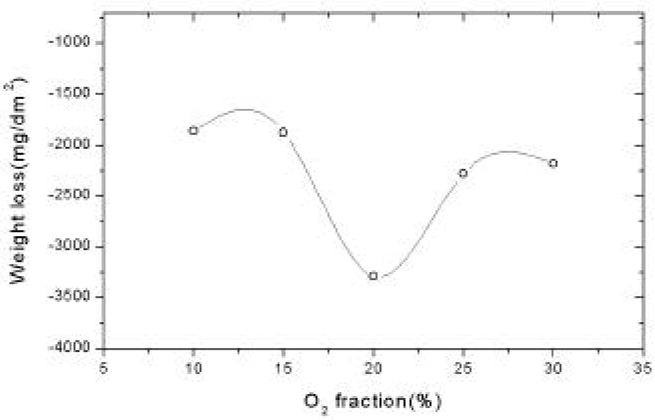



Figure 6. Mn etching reaction rate vs. $O_2$ mole fraction at 380℃
(total flow rate: 100sccm, reaction time: 120min.)

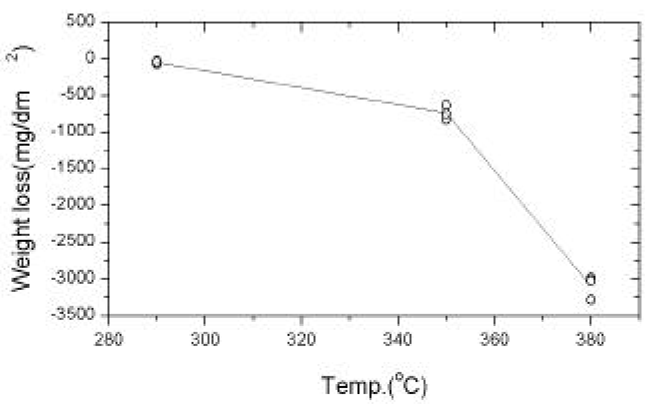
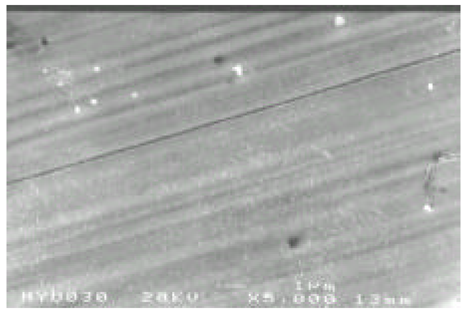
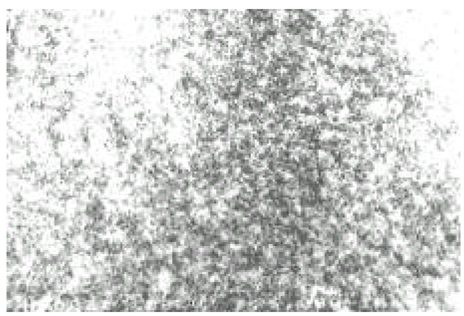


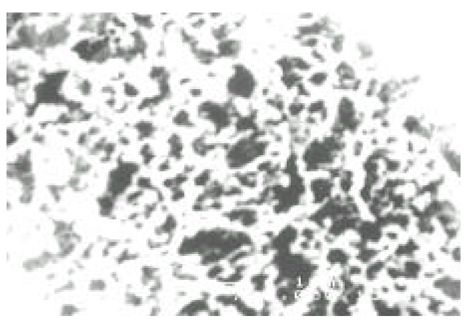

Figure 7. Mn etching rate vs. substrate temperature at 220W
(total flow rate: 100sccm, reaction time: 120min., 20% $O_2$ mole fraction)




(a)



(b)



(c)

Figure 8. Mn surface morphology by SEM (a) before reaction(×5,000) (b) $CF_4/O_2$(20%)(×5,000) (c) $CF_4/O_2$(20%)(×20,000) plasma reaction

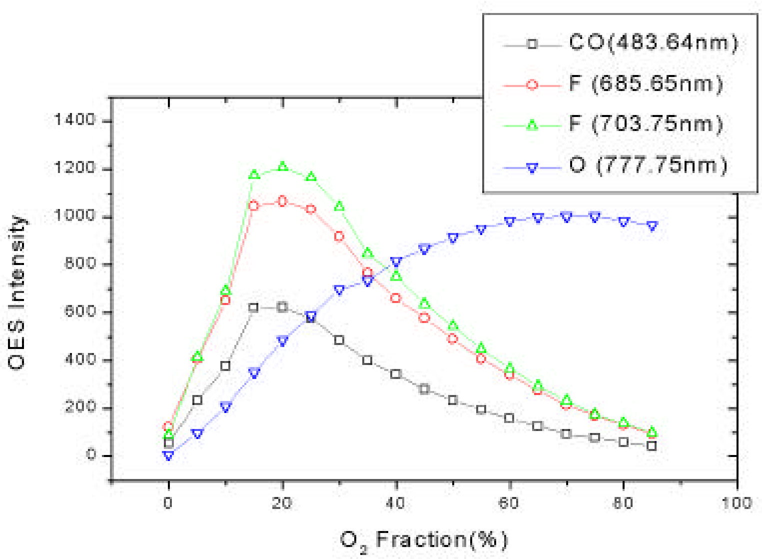



Figure 9. Emission intensity of F, O, and CO with $O_2$ mole fraction.