

## 원전 화학제염을 위한 모의크리드 제조기술

강덕원, 김영주\*

한전전력연구원, 대전광역시 유성구 문지동 103-16

\*(주)하나원자력, 경기 수원시 영통동 980-3 디지털엠피아이 비905호

[dwkang@kepri.re.kr](mailto:dwkang@kepri.re.kr)

### 1. 서론

원전 주요 계통 및 부품 등의 화학제염을 위해서는 대상 재질에 적합한 산화제 및 제염제를 우선 선정하여야 한다. 이를 위해서는 제염대상물 혹은 제염대상 계통에서 채취한 크리드에 대한 각종 분석을 실시하여 크리드의 화학조성 및 결정구조에 대한 정보를 확보해야 하나 실제적으로 방사능을 띤 계통으로부터 시료를 직접 채취할 수 있는 특별한 프로그램이 마련되어 있지 않는 한 극히 제한된 방사능을 띠고 있는 부식산화물의 자료만을 얻을 수 있다. 크리드의 조성은 모재의 성분과도 밀접한 관계가 있기 때문에 재 장전 주기에 따라라도 차이가 많다. 따라서, 가능한 한 제염대상을 선정한 다음 제염대상에서 채취한 크리드에 대한 각종 분석자료를 확보하거나 분석을 실시하여야 한다. 본 논문은 미 확보시료에 대한 대안으로 모의크리드를 다양한 방법으로 제조하였다. 이렇게 제조된 크리드를 화학제염 공정실험에 적용하기 위해서는 적용 전 화학조성, 결정구조 분석 및 용해실험 등을 통해 확인해야 한다.

### 2. 크리드 제조실험 및 평가

#### 가. 모의 크리드 화학조성

원자력발전소의 제염대상 부위에 따른 크리드의 조성 및 결정구조가 각기 다를을 아래 표에서 보여주고 있다. 이런 사실로부터 제염제 선정을 위한 첫 번째 단계인 모의 크리드의 합성은 표2에 나타낸 바와 같이 니켈의 함량이 낮은 형태인 Type 1과 중요한 제염대상이 되는 SG 전열관과 수실의 크리드 조성을 반영한 Type 2로 나누어서 실험을 실시하였다. Type 1 조성의 선정은 냉각재 부유물의 분석자료 및 분석 경험이 많은 일본의 EBARA사의 권고값을 따랐다. Type 2의 조성비의 선정은 증기발생기의 부식 발생경험으로 인한 분석자료 축적이 국내에 많이 보유하고 있어 표에서 보여주는 화학조성값을 채택하였으며 총 12개의 모의크리드를 다양한 합성법을 통해 제조하였다.

표1. 고리1호기 SG 전열관중 크리드 화학성분 분석

No.	화 학 성 분 ( wt.% )						
	Fe	Ni	Cr	Mn	Co	Ni/Fe	tracer
1	29.6	42.2	27.5	0.1	0.2	1.43	Si
2	30.7	48.1	20.4	0.5	0.1	1.57	"
3	20.3	51.5	26.4	0.2	1.4	2.54	"
평균	26.8	47.2	24.7	0.26	0.56	1.76	

표2. Type 1과 Type 2의 크리드 화학조성

Type 화학조성	Type 1		Type 2	
	조성비 (%)	평균 (%)	조성비 (%)	평균 (%)
Fe	20~40	30	15~33	26
Cr	25~60	40	18~28	23
Ni	15~45	30	42~63	51

주) Type 1: 일본 EBARA사의 권고값, Type 2: 국내원전 분석값 (SG전열관 및 수실)

### 나. 수산화물과 산화물을 이용한 크러드 합성

가장 적합한 제염제 선정 및 용해실험을 위하여 수 차례에 걸친 문헌조사와 전문가의 자문을 토대로 철, 크롬 및 니켈의 수산화물 혹은 산화물에서 크러드를 합성하는 방법을 우선적으로 고려하였다. 이 방법은 수산화물 혹은 산화물로부터의 크러드 합성은 언급된 크러드 조성을 바탕으로 수산화물 혹은 산화물의 비율을 결정한 다음, 고압용기 (autoclave) 혹은 도가니 용기에 넣은 후 전기로(muffle furnace)를 이용하였다. PWR 운전은도인 320 °C에서 크러드의 대표적인 결정구조인 니켈 페라이트가 형성되는 100 시간, 혹은 좀 더 시간을 연장하여 크러드를 합성하는 방법을 선택했다. 만약 원하는 화학조성과 결정구조를 지닌 크러드가 합성되지 않을 경우, 하이드라진 등을 사용하는 환원 전처리 방법도 고려대상으로 삼았다.

#### 1) 수산화물로부터 합성

초산 니켈 (II), 초산철 (III), 초산크롬(III) 시약을 배합하여 증류수에 용해한 후 수산화나트륨 (NaOH) 으로 중화시켰다. 용액의 pH가 중성부근이 될 때까지 증류수로써 수세를 하고, 붕산을 사용하여 pH를 7.2로 조절한 후 원심분리기에 의해 수분을 제거하여 수산화물을 준비한 다음, 압력용기 혹은 도가니 용기에 넣고 320 °C로 조절한 전기로 내에서 100 시간 동안 반응시켰다.

#### 2) 산화물로부터 합성

Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혹은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 각 시약을 배합하여 잘 혼합한 다음, 수산화물을 사용한 경우와 동일하게 고압용기 혹은 도가니 용기에 넣고 320 °C로 조절한 전기로 내에서 100 시간동안 반응시켰다.

### 다. 합성된 크러드의 분석

합성된 크러드를 실 제염공정에 사용될 수 있는가의 여부를 확인하기 위해 왕수 용해 후 ICP-AES에 의한 화학조성 분석, SEM에 의한 크러드의 형상분석 및 SEM-EDX에 의한 분석, XRD(X-ray Diffractometer)에 의한 결정구조를 확인하였다. 그리고, 선택된 크러드는 이미 알려진 제염공정액에 대한 용해실험을 통하여 제염제 선정 실험에 적합한 크러드임을 확인하였다.

#### 1) 왕수 용해 후 ICP-AES를 이용한 화학조성 분석

Fe, Ni, Cr의 조성을 분석하기 위하여 ICP-AES (Inductively coupled plasma-Atomic Emission Spectrometer, Spectro-P사)를 사용하였다. 크러드 Type 1의 경우에는 산화물을 직접 가열 제조한(조성비 Fe:Ni:Cr=30:40:30 (%)) 방법이 가장 좋은 것으로 나타났다. Fe, Cr, Ni중에서 유일하게 시판되는 Ni(OH)<sub>2</sub>를 사용하고 환원 전처리 방법을 사용하여 시험한 결과, Type 2와 거의 유사한 전처리/혼합물의 압력용기 제조 방법이 가장 좋은 것으로 나타났다.

#### 2) XRD에 의한 분석

합성된 크러드의 결정구조를 분석하기 위하여 Rigaku사의 Ultimat 2200 XRD가 사용되었다. 합성 크러드 중에서 두 종류의 니켈 화합물을 분명히 보여주는 CRUD-10의 XRD 스펙트럼을 그림 1에 나타내었다.

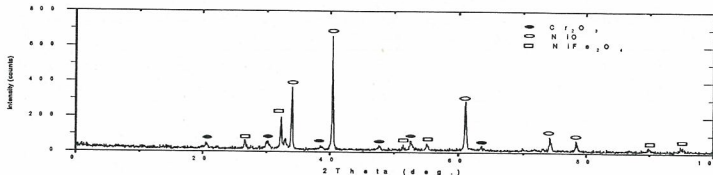


그림 1. XRD를 이용한 크러드(CRUD-10)의 화학조성

## 3. 결론

모의크러드 합성은 니켈의 함량이 낮은 형태인 Type 1과 중요한 제염대상이 되는 SG전열관과 수실의 크러드조성을 반영한 Type 2로 나누어서 실험을 수행하였다. 크러드의 합성은 철, 크롬 및 니켈의 수산화물 혹은 산화물에서 크러드를 합성하는 방법을 우선적으로 고려하였다. 합성된 크러드는 ICP-AES, SEM 및 XRD에 의한 결정구조를 확인하였으며 Type 1의 경우는 산화물이 Fe:Ni:Cr=30:40:30(%) 조성에서 직접가열 제조법으로 제조했을 때가 가장 좋은 제조법임을 확인하였다. Type 2의 경우는 SEM-EDX와 XRD에 의한 결정구조를 분석해본 결과, 산화물을 직접 가열 제조한 CRUD-10 시료가 제일 합성이 잘된 것으로 평가되었다.