

산/중성염 혼합 용액에서의 금속 폐기물 제염을 위한 STS 304의 용해 특성

최혜민, 최왕규, 이근우

한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 1045

chm2005@kaeri.re.kr

1. 서론

원자력 발전소의 가동 효율 및 안정성의 이유들로 인해 발전소 설비의 유지보수 및 교체가 지속적으로 시행되고 있으며, 수명이 다한 증기발생기와 같은 대형 금속 폐기물의 발생은 방사성 폐기물 관리에 큰 부담을 주어 이들 대형 금속 폐기물 처리가 시급한 실정이다. 현재 국내에서는 1998년 고리 원자력 발전소에서 증기발생기 2기가 교체된 바 있으며, 해외에서도 다양한 제염 기술을 이용하여 대형 금속성 폐기물을 처리하고 있다. 이러한 시설들의 교체 및 해체 작업에서 비롯되는 방사성 금속폐기물의 제염은 건식 및 습식 제염의 방법으로 처리 할 수 있다.

제염 공정에는 주로 산(acid)이 사용되는데, 용액이 해리되면서 $[H^+]$ 이온이 pH를 낮추어 금속 이온의 용해도를 높이고 제염 효율을 증가시키기 때문이다. 그러나 산 용액의 농도가 너무 높거나 모재의 표면 산화막과 구조적인 특성을 고려하지 않고 산(acid) 용액을 사용할 경우 폐기물이 다량으로 발생되어 폐기물 처리에 많은 비용이 드는 등의 문제가 발생 할 수 있다. 기존의 HF/HNO₃ 제염기술은 제염 효율은 좋지만, 부식성이 강해서 균일한 제염 성능을 기대하기 힘들고 적절한 수준의 용해 성능을 초과해 2차 폐기물이 다량으로 발생하는 문제가 있다. 또한 NaF/HNO₃ 등과 같이 산(acid)과 중성염을 혼합한 제염 기술의 경우 HF/HNO₃ 제염 기술에서 발생하는 문제점들이 어느 정도 보완 되었으나 질산기(NO₃⁻)의 사용으로 인한 문제가 남아있다. 질산기(NO₃⁻)는 공정 후 처리과정에서 NaNO₂, NaNO₃ 등의 물질로 작용하여 처분장에서 취급이 안 될 경우가 발생하기 때문에 대체 화학제의 적용이 필요하게 되었다.

본 연구에서는 이러한 문제를 해결 할 수 있도록 질산기(NO₃⁻)의 대체 물질로 사용 시 다소 처리가 용이한 황산기(SO₄²⁻)가 포함된 제염 용액을 적용하였다. 스테인리스 스틸 304(STS 304) 시편에 대하여 HF/Na₂SO₄ 및 NaF/H₂SO₄의 혼합 제염 용액을 사용하여, 혼합물과의 접촉 시간, 제염

제의 농도 등의 인자들을 변화시켜 최적의 효율을 유도하는 인자들을 도출하고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험 방법

금속 시편과 혼합 제염 용액간의 농도변화에 따른 제염 효율을 도출 및 평가하기 위해 스테인리스 스틸 304(STS 304) 모재 및 부식시편을 이용하여 실험을 진행하였다.

본 실험에서 제염 용액을 구성한 산 성분은 불산(HF, assay : 48~51%), 황산(H₂SO₄, assay : 95.0%)이며, 중성염은 황산나트륨(Na₂SO₄, assay : 99.9%), 불화나트륨(NaF, assay : 99.9%)을 사용하였다. HF, NaF, Na₂SO₄는 0.5M의 농도로 제조하였고, H₂SO₄의 농도는 0.25M, 0.5M로 각각 제조하여 사용하였다. 온도 변화를 용이하게 하고 혼합 제염용액과 금속 시편의 균일한 반응을 촉진하기 위하여 항온 교반조를 이용하였다. 혼합 제염 용액 제조 시, 두 용액이 서로 섞여서 반응하지 않는 것을 확인한 뒤 제조한 혼합 제염 용액을 각각 100mL씩 분취하여 플라스틱 병에 넣었다. 그리고 그 병을 항온 교반조에 넣어 제염용액의 온도가 90℃가 되도록 하였다. 온도를 잘 조절한 뒤, 각각의 병에 미리 무게를 측정된 금속시편을 제염 용액이 금속 표면에 골고루 접촉될 수 있는 위치에 잘 고정 시켜 투입하였다. 항온 교반조의 온도를 90℃로 고정하였으며, 120rpm으로 설정하여 2시간 동안 30분 간격으로 반응된 시편의 무게를 각각 측정하였다.

2.2 실험 결과

HF 0.5M / Na₂SO₄ 0.5M, NaF 0.5M / H₂SO₄ 0.25M 및 NaF 0.5M / H₂SO₄ 0.5M의 농도로 구성된 혼합 제염 용액으로 제염 후 STS 304 시편의 질량 감소를 시편의 단면적으로 나누어 Fig. 1. (a), Fig. 1. (b), Fig. 1. (c)에 각각 나타내었다. 위의 Fig. 1.에 나타난 것처럼 HF/Na₂SO₄ 보다는 NaF/H₂SO₄의 혼합 제염 용액에서 금속시편 용해율이

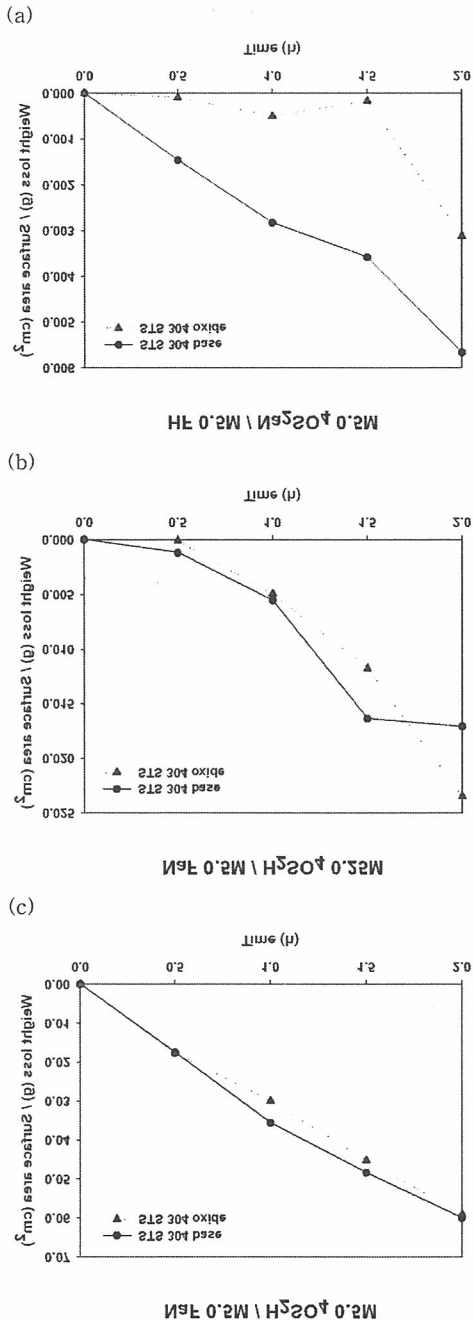


Fig. 1. Dissolution efficiency of (a) HF 0.5M/Na₂SO₄ 0.5M, (b) NaF 0.5M/H₂SO₄ 0.25M, and (c) NaF 0.5M/H₂SO₄ 0.5M solution with STS 304.

더 높은 것으로 나타났다. 이는 HF와 H₂SO₄의 산도의 차이로 인한 영향으로 보이며, Fig. 1.(a)의 HF/Na₂SO₄ 경우 제염 시 모재 시편의 용해

율이 더 큰 것으로 나타났으며, Fig. 1.(b) 및 Fig. 1.(c)의 NaF/H₂SO₄ 경우에는 제염 시 모재 시편과 부식 시편의 용해율의 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. 또한 NaF/H₂SO₄ 제염 시 H₂SO₄ 농도가 0.25M일 때 보다 0.5M이었을 때의 용해율이 2배 이상 높게 나타났다.

3. 결론

본 연구에서는 산과 중성염의 혼합물로 구성된 제염 용액 내에서 STS 304 시편에 대한 용해율을 평가 하였다. 실험 결과 HF/Na₂SO₄ 용액 보다 NaF/H₂SO₄ 혼합 제염 용액에서의 금속 용해율이 더 높게 나타났으며, NaF/H₂SO₄ 혼합 용액에서의 제염 시에는 H₂SO₄ 농도가 0.5M일 때의 용해율이 0.25M일 때보다 2배 이상 높게 나타나는 것을 확인하였다.

이 결과를 선행연구 된바 있었던 질산기(NO₃⁻)를 함유한 제염 용액의 제염효율과 비교하여 볼 때, 질산기(NO₃⁻)를 함유한 제염 용액이 조금 높은 용해율을 보이는 것으로 나타나지만, 공정 후 처리 관점에서 볼 때 황산기(SO₄²⁻)가 포함된 제염 용액으로의 대체에 관한 지속적인 연구가 필요할 것이라고 사료된다.

4. 감사의 글

본 연구는 지식경제부의 공업기반 기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.