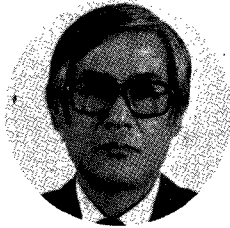


放射能汚染 除去技術과 經驗(Ⅲ)

Decontamination Techniques and Experiences (Ⅲ)



梁 慶 麟 (韓國에너지研·原子爐化學研究室長)

〈承 前〉

3.7 化學劑 除染技術

化學除染分野에서 최근 10여년 사이에 이루어진 진전은 보다 낮은 농도 또는 아주 低濃度의 化學 除染劑의 개발에 집중되고 있다. 10여년 전까지 개발되었던 除染에 적용시킬 수 있는 化學劑는 한가지 또는 그 이상의 불리한 점을 갖고 있었다. 즉, 낮은 除染係數, 구성재료에 대한 腐蝕 그리고 많은 量의 放射性廢棄物의 생산을 초래하였다.

이 시점에서 문제의 해결방법으로는 “거친 除染”과 “부드러운 除染”의 두가지 접근방법이 주로 다루어졌다.

거친 除染은 高濃度의 化學劑를 사용하는 방법으로서 뛰어난 除染係數를 주는 반면에 廢棄物을 처분하는데 많은 비용이 소요되며 실제로 구성재료에 대한 심한 腐蝕의 가능성이 문제가 되었다.

한편 부드러운 除染은 비교적 低濃度의 化學劑를 사용하는 방법으로서 除染工程은 이온交換樹脂에 의해서 효과적으로 처리되어 廢棄物의 생산량을 크게 감소시키고 있다.

부드러운 除染方法은 구성재료에 대한 보다 적은 腐蝕을 초래하였으나, 輕水型原子爐 腐蝕

試片에 대한 試驗에서 상당히 빈약한 除染係數를 보여 주었다.

근년에 이루어진 化學除染技術의 개발은 거의 전부가 除染效果의 증가를 목적으로 한 浬은 化學劑에 의한 除染方法에 전념되고 있다.

현재 몇가지의 좋은 除染係數를 주는 浬은—化學劑—工程의 사용이 가능하게 되었다. 현재稼動中인 原子力發電所에서의 앞날의 모든 除染에서는 浬은—化學劑—工程이 사용되게 될 것은 거의 확실한 일로 믿어지고 있다.

3.7.1 高濃度 化學劑 除染

高濃度(3~10重量%) 化學除染方法은 보통 여러단계에 걸쳐서 이루어진다. 이들 단계의 적어도 두단계는 高濃度 化學劑의 첨가가 된다. 이들 두단계에서 가장 많이 거론되는 化學藥品은 알카리성 과산화망간과 유기산들이다.

PWR除染에서의 첫번째 처리는 除染될 裝備를 알카리性 過망간酸加里(AP)에 담그는 것이 된다. 알카리性 過망간酸加里 溶液은 10~18% - 重量의 NaOH와 3~5% - 重量의 $KMnO_4$ 로 되어 있다. AP는 腐蝕被膜을 酸化 또는 事前處理한다. AP는 확실히 Spinel 구조로 되어있는 腐蝕被膜에 들어있는 물에 녹지 않는 Cr^{+3} 이온을 물에 잘 녹는 Cr^{+6} 이온으로 酸化한다.

Cr⁺³이온이 酸化된 후에는 Spinel結晶構造는 파괴되고 金屬表面에 얼마간의 붕괴된 결정의 균일한 층을 남기게 된다. AP단계에서는 ⁵¹Cr의 전부와 얼마간의 ⁵⁴Mn, C⁶⁰Co, ⁵⁸Co 그리고 ⁵⁹Fe를 제거한다. AP단계는 95~105°C에서 약 2시간 처리하는 것이 보통이다.

AP단계에 이어서 AP를 완전히 제거하기 위한 한번 또는 그 이상의 洗淨段階가 수행된다. 모든 AP가 洗淨段階에서 제거되지 않으면 다음 단계에서 有機錯化合物 및 有機酸과 化學적으로 작용하게 된다. 이들 化學劑 사이의 反應은 有機錯化合物와 酸의 효능을 저하시키게 된다.

裝備로 부터의 AP의 제거를 확실하게 하기 위해서 최종 洗淨液은 소량의 有機酸 또는 錯化合物를 함유하게 된다. 이 有機劑의 첨가는 모든 KMnO₄를 MnO₂로 還元시켜 溶液에 잔류하게 한다. 有機酸은 또한 용액에 남아있는 모든 알카리를 中和하게 된다.

洗淨다음에 실시되는 단계는 有機錯化合物와 酸의 사용이 된다. 이 段階는 BWR除染에서는 첫 번째 단계가 될 것이고, PWR除染에서는 세 번째 단계가 된다.

스테인레스 스틸과 인코넬 계통에서 가장 많이 사용되는 化學藥品은 Citrox, AC 그리고 ACE이다. 特許 化學劑들이 除染業者에 의해서 제공될 수 있다. Citrox는 약 2.5重量%의 Oxalic Acid, 5% - 重量의 Diammonium Citrate, 0.2重量%의 Ferric Nitrate 그리고 0.1重量%의 Diethylthiourea로 되어있다. AC는 10% - 重量의 Diammonium Citrate 그리고 ACE는 약 10重量%의 Diammonium Citrate, 0.5重量%의 EDTA 그리고 0.5% - 重量의 Phenylthiourea로 되어있다.

有機酸段階는 裝備表面에 있는 腐蝕生成物을 용해하고 錯化合物로 한다. 錯化合物는 방출 또는 용해된 腐蝕生成物을 化學적으로 결박하기 위하여 용액에 첨가된다. 이 처리는 腐蝕生成物

을 용액내에 붙잡아둠으로서 그들이 裝備 또는 系統의 다른 表面에 再堆積할 가능성을 감축한다.

有機酸 - 錯化合物 형성단계에서 제거되는 主要한 放射性同位元素는 ⁵⁸Co, ⁶⁰Co, ⁵⁴Mn 그리고 ⁵⁹Fe이다. 대부분의 경우에 있어서 이 단계는 85~95°C의 온도에서 1~4시간 수행된다.

그러나 高濃度 化學劑에 의한 除染은 많은 量의 放射性 化學廢棄物을 생산한다. 이 廢棄物의 처리·처분은 대단히 어렵고 비용이 많이 든다. 그리고 또한 상당한 수준의 腐蝕이 特定表面에서 발생하게 된다. 아마 이들 化學劑에 노출된 모든 밸브에 있는 팩킹의 교체가 필요하게 될 것이다.

따라서 가동중지기간이 필요한 補修作業의 量이 많아지고 그렇게 되면 除染에서 오는 利益의 얼마간은 수포로 돌아가게 될 것이다.

高濃度 化學試藥에 의해서 성공적으로 除染된 原子爐 構成物에는 原子爐 冷却材 充填펌프의 部品, 原子爐 冷却材펌프의 날개바퀴, 펌프 샤프트, 밸브, 再生性熱交換器 等이다. 얻어진 除染係數는 2~100의 범위이고 平均 除染係數는 6~25범위에 있다.

많은 原子力發電所에서 原子爐 冷却材系統 또는 蒸氣發生器를 除染하기 위하여 高濃度の 化學劑를 사용하고 있다. 1969년까지의 原子爐 冷却材系統과 蒸氣發生器의 除染은 Ayres에 의해서 해설되고 있으며, 보다 근년의 除染劑에 관한 해설은 EPRI에 의해서 최근에 발간되었다.

Hanford에 있는 플루토늄 再循環試驗 原子爐 (PRTR)는 1960年代에 두번에 걸쳐 除染되었다. 첫번째 除染은 1962년에 수행되었는데, 燃料 부스러기와 放射화된 腐蝕生成物을 제거하는데 여러가지 化學藥品이 사용되었다.

腐蝕生成物을 제거하기 위해서는 Oxalic Acid가 사용되었는데, 이때에 原子爐 冷却材系統의 長時間에 걸친 Oxalic Acid와의 접촉결과

2價鐵의 Oxalate가 발생하여 配管에 모이는 것이 확인되었다. 이 沈澱은 여러 部位에서 낮은 除染係數를 나타내게 하였다. 이 沈澱問題를 없애 보려고 Oxalic Acid 대신에 Ammonium Citrate와 EDTA의 混合物이 사용되어 除染係數 1.8~56.5를 얻고 있다.

두번째 PRTR의 除染은 1965년에 실시되었는데, 사용한 방법은 3%KMnO₄의 AP에 이어 3~5%의 Ammonium Citrate와 Ammonium Oxalate를 사용하는 2段階工程이었다. 얻어진 除染係數는 12~350을 보여주고 있다.

Dow Chemical Company는 NS-1으로 불리우는 高濃度의 化學劑를 개발하여 Peachbottom 2號機와 3號機에서 再生性 熱交換器의 除染에 사용하고 있다. 얻어진 除染係數는 2~10이었다. 高單位의 放射性廢棄物은 55개의 개론통에 Dow의 固化工程을 사용하여 高화되었다.

기타 除染이 실시된 原子爐 또는 融離할 수 있는 施設로서는 Hanford의 N-Reactor의 蒸氣發生器, Shippingport, Sena의 蒸氣發生器 등이다. 이들 除染에서는 적어도 2段階의 工程이 사용되고 있다. 첫단계는 AP의 첨가이고, 다음 단계는 Sulfuric Acid, Diammonium Citrate 또는 Ammonium Oxalate+Diammonium Citrate의 첨가로 이루어지고 있다. 모든 除染劑는 適當한 腐蝕抑制劑를 함유하고 있으며 除染은 성공적이어서 모두 10보다 큰 除染係數를 보여주고 있다.

많은 다른 原子力發電所들이 原子爐 冷却系統의 除染을 계획하고 있다. Dresden 1號機가 原子爐 冷却系統의 除染을 실시하게 될 다음 發電所가 될 것 같다. Dresden 1號機 당국자에 의하면 Dresden 1號機의 除染에서는 Dow의 NS-1이 除染劑로 사용될 것이고, NS-1용액과 洗滌水는 강력한 循環蒸發器를 거쳐서 처리될 예정이며 찌꺼기는 Dow의 廢棄物 固化方式에 의해서 처리될 것이다.

3. 7. 2 低濃度 化學劑 除染

低濃度 化學劑 除染은 견고하게 부착된 表面被膜 뿐아니라, 느슨하게 형성된 表面被膜과 함께 있는 腐蝕生成物을 제거하기 위하여 사용된다.

低濃度 化學劑 除染技術의 개발은 다섯가지의 주된 목적을 보이고 있다.

- 1) 正常的인 原子爐 運轉中止 狀態에서 적용한다.
- 2) 最少의 放射性廢棄物을 생산한다.
- 3) 原子爐 冷却系統에 絶대로 腐蝕의 증가를 초래해서는 안된다.
- 4) 原子爐 冷却系統의 平均 放射線單位를 상당히 감축하여야 한다.
- 5) 燃料를 爐心에 두고 原子爐 冷却系統을 除染한다.

除染劑는 직접 정상적인 Make-Up 系統을 통하여 原子爐 冷却材系統에 주입된다. 除染劑의 最終濃度는 약 1,500ppm이 된다.

原子爐 冷却材系統은 제염중에 排水되지 않으며 제염후에 洗淨을 하지 않으므로 제염중에 큰 용량의 저장탱크가 필요없으며 생산되는 液體廢棄物도 대단히 적게 된다. 原子爐가 排水되지 않고 燃料도 제거되지 않으므로 작업은 대단히 간소화되고 系統이나 裝備의 제염은 주말의 運轉停止期間중에 完結될 수 있을 것이다.

현재까지의 경험에 의하면 除染劑는 약 150°C에서 系統內를 循環하고 pH는 3.5~5.0으로 유지된다. 循環하는 동안에 除染劑에 있는 錯化劑는 腐蝕生成物과 化學的 結合을 형성하게 된다. 結果로 얻어진 錯化物은 腐蝕生成物을 淨化脫塩器로 운반하게 되고, 腐蝕生成物은 그곳에 머물고 錯化劑는 재생되어 또 다른 腐蝕生成物을 淨化脫塩器로 운반하기 위하여 系統內를 循環하게 된다.

除染이 完結되면 淨化脫塩器의 陽이온樹脂는 混合床 脫塩器로 대체된다. 混合床 脫塩器에서

는 腐蝕生成物과 除染劑를 함께 제거한다. 系統內 溶液은 冷却水 仕樣에 도달할때까지 混合床 脫塩器를 통하여 淨化된다. 除染工程에서 생산되는 放射性廢棄物은 오직 이온交換樹脂와 濾過劑 뿐이다.

除染劑는 PWR과 BWR에서 각기 酸化物 被膜의 성분이 다르기 때문에 달라질 것이다. BWR의 酸化物 被膜은 약간의 置換體를 갖는 Magnetite인데 반하여 PWR의 酸化物 被膜은 주로 니켈 또는 크롬이 치환된 Spinel구조로 되어 있다. 크롬이 함유된 被膜은 반드시 保護性 크롬被膜을 특수한 시약으로 처리하여야만 나머지 被膜을 제거할 수 있다. 현재 크롬을 제거하기 위한 여러가지 化學劑가 조사되고 있다.

低濃度化學除染技術을 사용하여 얻어지는 除染係數는 3에서 8로 기대되고 있다. 燃料도 제염되어 재가동 후 빠른 재오염의 가능성을 감축하게 된다.

현재 사용되고 있거나, 개발중에 있는 모든 除染劑는 200°C 이상의 溫度에서 무해한 생성물로 熱分解 또는 放射線에 의한 分解를 할 것이다. 따라서 系統表面에 吸着되거나, 系統에서 부터 완전히 洗淨되지 못한 除染劑의 除染後 계속되는 운전기간중에 있어서의 構成材料에 대한 손상문제를 감축해 줄 것이다.

그러나 低濃度 化學劑에 의한 除染의 缺點은 構成材料에 대한 적합성에 관한 공개된 정보가 아주 적다는 것이다. 즉, 사용되는 除染劑의 구성이 공개되어 있지 않다. 따라서 각종 材料와 條件에서의 사전 評價·試驗이 반드시 필요하다.

除染率을 증가시키기 위해서 필요한 pH값이 낮아서(3.5) 높은 局部腐蝕을 초래하게 되는 점은 신중하게 평가되어야 한다. 溫度가 너무 높으면 높은 溫度는 除染劑를 熱分解하여 除染率을 감축할 것이므로 高溫은 除染率을 낮게 할 것이다. 어떤 主要한 修理나 檢査를 위하여서

는 아마 除染係數는 필요한 값보다 너무 낮을 것이다.

低濃度化學除染技術은 처음에 캐나다의 NPD와 Gently-1에서 수행되었다. 이 작업은 Douglas Point Nuclear Power Reactor의 低濃度化學除染을 하기 위한 Pilot Plant Test로 실시되었다.

Gently-1에서 除染工程은 대부분의 연료퇴적물을 제거했으며 많은 量의 原子爐 冷却材系統 周邊 放射線場의 세기를 감축하였다. Gently-1에서 排出口 周邊의 放射線場은 제염계수 4를 나타내었다. NPD에서 얻어진 제염계수도 같은 크기의 것이었다.

Douglas Point 原子爐는 NUTEK-106을 사용하여 용액농도 1,000ppm(0.1重量%)으로 제염되었다. Douglas Point에서의 제염은 Carbon Steel Header Piping의 제염이 주목적이었다. 얻어진 제염계수는 5~7이었으며 230Ci의 ⁶⁰Co이 제거되었다. 제염후 1년간의 가동에서 放射線準位는 약간 상승하고 있으며 실제로 제염전보다 낮게 유지되고 있다.

Vermont Yankee Power Station에서는 1次冷却材 淨化系統에서의 放射線準位를 감축하는데 低濃度化學除染을 사용하였다. London Nuclear Decontamination Ltd.가 이 除染을 수행하였다. LND-101이 除染劑로 채택되어 0.1-重量%로 사용되었다. 除染劑는 淨化脫塩器를 거쳐서 95°C에서 8시간, 120°C에서 16시간 循環시켰다.

除染容積은 4,540 l로서 原子爐 冷却材 淨化系統과 補助裝備를 포함하고 있었다. 除染工程은 약24시간이 소요되었다. 除染工程中에 받은 放射線 被曝量은 약4man-rem이었으며 얻어진 除染係數는 7~8이었다.

현재 전세계적으로 널리 사용되고 있는 低濃度化學劑除染技術中에서 대표적이라고 할 수 있는 CAN-DECON™과 LOMI除染技術에 대하여는 다음에 보다 상세히 소개한다.<다음號 계속>