

# 放射能汚染 除去技術과 經驗(VI)

Decontamination Techniques and Experiences(VI)



梁 慶 麟 <韓國에너지研·原子爐化學研究室長>

<承 前>

### 3. 7. 3 低濃度化學試藥에 의한 PWR除染技術

PWR 1次側의 表面은 일반적으로 Inconel~65%, Zircaloy~25% 그리고 Stainless Steel~10%로 구성되어 있다.

PWR의 冷却材는 BWR보다 아주 낮은 酸化性 環境으로 水素개스를 주입하여 溶存酸素의 양은 5ppb 이하로 유지된다. PWR의 冷却材는 0~300ppm의 Boron과 0.2~2ppm의 Lithium을 포함하고 있다. Boric Acid는 原子爐의 가동기간중 冷却材에서 부터 점진적으로 제거되다가 原子爐의 가동중지 바로 직전에 최고농도로 되 돌아온다. 즉, 冷却材는 1가동중지 기간중 0.185 M의 Boric Acid와 0.0003M의 Lithium Hydroxide를 함유하고 있다.

따라서 除染劑는 1次 冷却材에 함유된 Boric Acid와 Lithium Hydroxide에 대하여 적합한 것이라야 한다. 즉, 低濃度化學試藥에 의한 PWR 除染技術의 개발에 있어서는 반드시 除染劑의 기능면에서 冷却材 添加物과의 상호작용에 의한 효과를 고려하여야 한다.

PWR 燃料棒 堆積物은 Nickel Ferrite,  $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 로서 Cr과 Co 등으로 Fe가 치환되어 있어 BWR의 燃料棒 Crud,  $Fe_2O_3$ ,보다 낮은

酸化狀態에 있다. 蒸氣發生器에 퇴적되어 있는 Crud와 酸化物은 Chromium이 풍부하다. 燃料棒 Crud는  $ZrO_2$ 被膜에 의해서 Zircaloy 基質에서 부터 분리되어 있는 반면에 蒸氣發生器의 酸化物은 Stainless Steel 또는 Inconel 金屬 表面에 직접 부착되어 있다. 따라서 Crud와 酸化物의 化學的, 物理的 性質에는 상당한 차이가 있을 것이 예상된다. 形態學的 調査는 Inconel 基質金屬에 대한 酸化物의 粒狀內 侵透를 보여 주고 있다.

輕水型 原子爐에서 酸化物을 化學적으로 제거하는 데에는 두가지 試藥開發의 主류가 있다. 즉, 酸化過程과 環元過程이다. 일반적으로 Chromium의 含量이 적고 酸化性 環境인 BWR에서의 酸化物,  $Fe_2O_3$ ,에 대하여서는 3.7.2에서 알 수 있는 바와 같이 CAN-DECON에서와 같은 環元性酸의 混合物, 즉 Oxalic with Citric and EDTA Acid 또는 새롭게 개발된 環元性 試藥인 Low Oxidation State Metal Ion Reductant(LOMI)로서 충분히 만족할 수 있는 결과를 얻을 수 있다.

그러나 Chromium의 含量이 많고 環元性 環境인 PWR에서의 酸化物에 대하여서는 쉽게 제거할 수 있는 형태로 전환시키는 前處理過程이

필요하게 된다. 즉, Cr(III)을 Cr(VI), Fe(II)를 Fe(III)로 전환시키는 과정이 필요하다. 이와 같은 酸化는  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$  그리고  $O_3$ 과 같은 아주 강한 酸化劑로서만 이루어진다. 環元-酸化雙의 25°C에서의 正常的인 電位는 Fe(II)/Fe(III); 0.77V(中性), Cr(III)/Cr(VI); 1.10V(酸性)-0.12V(알칼리), Mn(II)/Mn(VI); 1.49V(酸性)-1.68V(알칼리),  $O_3$ ; 2.07V(中性),  $H_2O_2$ ; 1.776V(酸性)이다.

따라서 Alkaline Permanganate, Ozone 그리고 Hydrogen Peroxide는 Fe(II)와 Cr(III)를 효과적으로 酸化시킬 수 있다. 다음에 이와 같은 酸化劑를 前處理過程으로 하여 개발되고 있는 低濃度 化學試藥에 의한 PWR의 除染技術을 소개한다.

### 3.7.3.1. SWEDEN의 STUDSVIK ENERGITTEKNIK AB

Sweden의 Agesta HPWR은 50,000 EFPH의 운전후에 가동이 중지되었다. 重水を 減速材로 사용하고 있는 이 原子爐는 10MW의 電氣와 70MW의 熱을 생산하여 後者は 지역난방에 사용되었다. 현재 이 原子爐의 4개 蒸氣發生器 Loops는 STUDSVIK가 주관하는 國際的인 除染研究에 제공되고 있으며, 한개의 Loop는 ST-UDSVIK에서 개발하고 있는 PWR의 除染技術을 시험하는데 사용되고 있다.

除染技術을 개발하기 위하여서는 우선 除染해야 하는 酸化物에 대한 완벽한 지식을 갖추고 있어야 하기 때문에 STUDSVIK ENERGITTEKNIK AB에서는 蒸氣發生器管에서 부터 직접 채취한 試料에 대하여 酸化物의 特性調査가 실시되고 있다. 酸化物은 黑色이며, 외곽층은 내부층에 비하여 얇고 덜 견고하다. 이들 두층 사이에서 눈으로 식별할 수 있는 경계는 찾기 힘들었다. 酸化物은 두층을 합쳐서 3~5 $\mu m$ 의 두께이고, 무게는 약 0.9 $\mu g/cm^2$ 이었다. X-ray Diffraction Analysis에 의하면 堆積物은 材

料物質 結晶의 적은 파편이기 보다는 酸化物로 나타났다. Mössbauer Spectroscopy의 결과는 전형적인 Magnetite에 있는 鐵임을 보여 주었다. SEM과 EDS에 의한 분석결과는 硬固層(平均); 20%Fe, 63%Cr, 11%Ni과 非硬固層(平均); 62%Fe, 22%Cr, 15%Ni을 보여주고 있다.

이들은 除染技術의 목표를 (1) PWR에 주기적으로 적용시켜서, (2) 36시간 이내에 완료하며, (3) 除染係數 3이상을 얻는 방법으로 설정하였다. 이와 같은 목표를 달성하려면 강한 酸化劑에 의한 前處理가 필요하게 되는데, 酸化劑에 대한 조건은 다음과 같다.

(1) 계통/구성재료에 대한 부식억제 및 생산되는 放射性廢棄物의 양을 감축하기 위하여 최고 90~95°C에서 4g/l이하의 양을 사용한다.

(2) 상기온도에서 20시간 까지는 안정해야 한다.

(3) 다음 단계 처리전에 쉽게 제거할 수 있거나, 環元시킬 수 있어야 한다.

(4) 除染過程에서나, 계속되는 가동기간중에 腐蝕을 일으키지 않아야 한다.

이와 같이 설정한 除染目標와 酸化劑에 대한 조건에 합당하도록 개발된 두가지 除染工程의 最適條件은 다음과 같다.

● Alkali Permanganate 前處理工程의 最適條件

1段階 ; 1g/l  $KMnO_4$ , 1g/l NaOH

溫度 90~95°C, 處理時間 10~20時間

2段階 ; 0.5g/l EDTA 또는 DTPA, 0.2g/l

Oxalic Acid

0.4g/l Citric Acid, 0.4g/l Ascorbic

Acid(環元劑), pH 3.2, 溫度 90°C,

處理時間 10~20時間

이 除染工程에서 얻어진 除染係數는 다음과 같다.

蒸氣發生器管(SS) ; 10~25

蒸氣發生器管(Inconel-600) ; 3~5

● Ozone 前處理工程의 最適條件

Ozone은 pH>7, 溫度>70°C에서 O<sub>3</sub> 分解 O<sub>2</sub>로 인하여 酸化力이 급격히 줄어든다. 따라서 最適條件은 溫度 20~40°C, pH 7~8이다. Ozone은 Ozone發生器를 사용하여 순수한 酸素에 1.5~2.5%의 Ozone이 섞여있는 혼합기체로서 사용한다. Ozone이 포화된 물에서(pH 7.5, 溫度 50°C) 10~20시간 前處理한후 앞의 段階 2를 적용시켜서 얻어진 除染係數는 10~18의 값이었다.

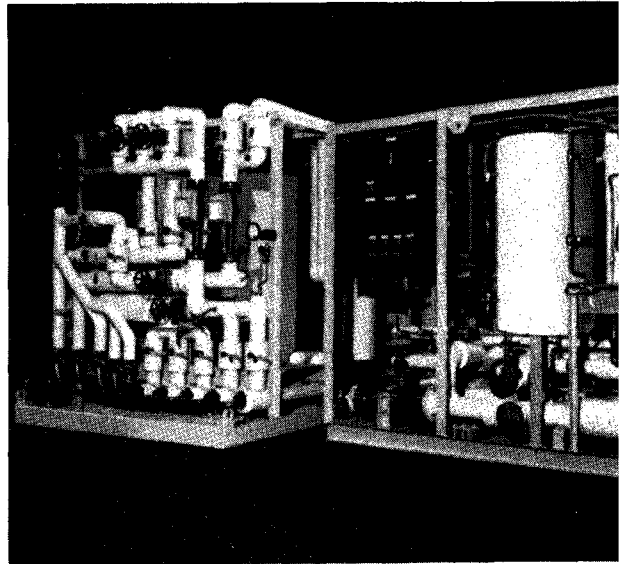
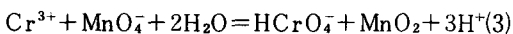
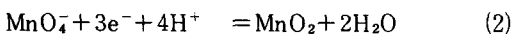
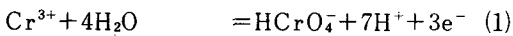
3.7.3.2 Berkeley Nuclear Laboratories

英國의 Berkeley Nuclear Laboratories에서 PWR 酸化劑에서 부터 Chromium을 제거하기 위한 酸化工程으로서 Nitric Acid-Permanganate(N-P)의 混合物를 사용하는 방법을 개발하고 있다. A-P工程에 비하여 前處理後의 淨化가 필요없다는 장점을 갖고 있다.

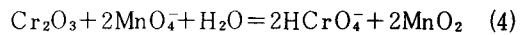
적용온도는 90~95°C, 적용시간은 10~30시간, 除染係數는 4~25를 얻고 있다. 생성되는 廢棄物處理는 이온교환수지를 사용하며, PWR 材料에 대한 腐蝕率은 받아들일 수 있는 범위안에 있다.

NP工程에서의 Chromium의 酸化物에서 부터의 방출율은 pH(2.0~3.0), 溫度(30°C~150°C) 그리고 KMnO<sub>4</sub>의 濃度(0.1~8.0 g dm<sup>-3</sup>)에 따라 변하고 있다. 방출율은 H<sup>+</sup>와 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>의 濃度 및 溫度의 상승에 따라 증가하고 있다.

最適條件은 KMnO<sub>4</sub> 1.0 g /dm<sup>3</sup>, pH2.5, 溫度 85~95°C이었으며, 酸化物에 있는 Cr<sup>3+</sup>는 Nitric Acid/Permanganate에 의하여 Cr<sup>6+</sup>로 酸化되고 酸化物밖으로 흩어져 나와서 溶液中에서 Bichromate이온으로 존재하게 된다. 동시에 Permanganate는 Manganese Dioxide로 環元된다.



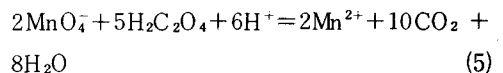
酸化物에 있는 Cr<sup>3+</sup>와의 완전한 反應은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



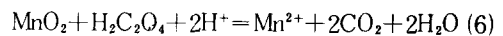
따라서 pH값에 대한 변화가 없어서 이 점은 본질적인 자체완충역할을 해줌으로서 原子炉에 적용할때 유익한 점이 된다.

상기 反應에서 생성된 Manganese Dioxide는 酸化物 表面에 퇴적하게 된다. 부가하여 溶液에서는 약간의 흐트러진 Manganese Dioxide의 Flock이 나타난다. 이것은 아마도 酸性溶液에서의 Potassium Permanganate가 서서히 진행되는 자체파괴에서 부터 생성되는 것 같다. 過剩의 Permanganate이온과 Manganese Dioxide는 여러가지 環元劑의 첨가로 파괴할 수 있다. 가장 편리한 環元劑는 Oxalic Acid로서 酸化生成物로서 炭酸개스와 물만을 생성하게 된다.

● Permanganate의 파괴



● Manganese Dioxide의 파괴



앞의 일련의 반응들이 Nitric Acid Potassium Permanganate의 사용을 포함하는 除染工程

의 기본원리이다.

상기한 NP에 의한 酸化性工程은 Chromium 이 방출된 나머지 酸化物을 남기게 된다. 이들 잔유 酸化物은 最終段階에서 광범위한 環元劑와 錯化劑에 의해서 용이하게 溶解된다. PWR Oxidative Decontamination(POD)工程은 다음과 같은 이들 段階의 결합으로 완전한 除染을 성취할 수 있다.

●1段階; 酸化物에서 부터 Chromium을 방출하기 위한 化學試藥의 첨가(적용시간 5~24 시간)

Potassium Permanganate  $1.0 \text{ g dm}^{-3}$

Nitric Acid  $0.25 \text{ g dm}^{-3}$ (~0.003M, pH 2.5)

●2段階; 1段階에서 생성된 Permanganate 이온과 Manganese Dioxide를 파괴하기 위한 化學試藥의 첨가(적용시간 0.5~1시간)

Oxalic Acid  $1.4 \text{ g dm}^{-3}$ , Nitric Acid  $1.5 \text{ g dm}^{-3}$

●3段階; Chromium이 없는 酸化物을 溶解시키기 위한 化學藥品의 첨가(적용시간 5~7시간). 두가지 방법이 있다.

3-(1); Oxalic Acid  $0.45 \text{ g dm}^{-3}$ (0.005M), Citric Acid  $0.96 \text{ g dm}^{-3}$ (0.005M), Potassium Hydroxide  $0.42 \text{ g dm}^{-3}$ (0.0075M) pH를 ~2.5로 유지하기 위하여 첨가

3-(2); Oxalic Acid  $0.225 \text{ g dm}^{-3}$ (0.0025M), Citric Acid  $0.48 \text{ g dm}^{-3}$ (0.0025M) 이 溶液의 pH는 2.5이다.

POD工程에서 除染溶液을 처리하는데 가장 적합한 이온교환수지는 陰이온교환수지; 약염기성 Acrylic Resins, Amberlite IRA-60 또는 IONAC-365, 陽이온교환수지; Amberlite IR-120으로서  $1 \text{ m}^3$ 의 除染溶液을 처리하는데 약  $28 \text{ dm}^3$ 의 樹脂가 소모된다. 이 除染工程의 PWR 구성재료에 대한 腐蝕率は 304SS, 410SS, Inconel-600, Inconel-690, Incoloy-800과 Stellite-6에 대하여  $<1 \mu\text{m}$ 이고, Inconel-600에서의 局部攻撃은 最高 깊이  $8 \mu\text{m}$ 을 보여주었다.

### 3.7.3.3 Battelle Pacific Northwest Lab.

R. L. Clark와 A. B. Johnson Jr.는 그들의 최근 研究結果에서, 酸性錯化劑 混合物들은 BWR 酸化物에 대하여는 효과적이지만, 0.002M EDTA는 PWR 酸化物에서는 그다지 효과적이 못된다고 지적하고 있다. 그들은 또한 강한 環元性 試藥과 강한 酸化性 試藥/錯化劑의 구성은 양자 모두 PWR의 Crud와 酸化物을 잘 溶解시켰으나, 강한 環元性 試藥은 일반적으로 물을 環元시키기 때문에 不安定하다고 말하고 있다.

$\text{H}_2\text{O}_2$ /Citric Acid의 구성이 PWR 酸化物에 대하여 아주 효과적인 單1段階 除染劑라고 다음과 같은 이유를 들어 설명하고 있다.

PWR 冷却材는 특히 稼動中止 期間中에 燃料가 裝填되어 있으면 0.185M의 Boric Acid와 0.0003M의 Lithium Hydroxide를 함유하고 있다. 따라서 除染劑의 구성은 다음과 같이 된다.

0.1M (~0.3weight%) Hydrogen Peroxide

0.05M (~1.0weight%) Citric Acid

0.185M (~2000ppm B) Boric Acid

0.0003M (~2ppm Li) Lithium Hydroxide

pH 3.5 Ammonium Hydroxide

液에서 더 강한 酸化力을 갖는다. Hydrogen Peroxide가 Crud와 酸化物 被膜을 공격하고, Citric Acid가 Fe, Cr, Ni을 錯化物로 결박하여 不動態層의 생성을 예방한다.

이 試藥의 구성은  $150^\circ\text{C}$ 에서 좋은 除染率을 보여준다. 약 20Kcal의 活性化 에너지로서 分당 0.1%의 除染率을 나타낸다. 過酸化物은 注入할때와 除去할때 이온交換樹脂의 分解를 피하기 위하여 반드시 中和하여야 한다. 또 다른 가능성있는 문제점은 Hydrogen Peroxide의 分解에서 부터 발생하는 방대한 量의 放出氣體가 있다. 그러나  $\text{H}_2\text{O}_2$ 는 揮發性 生成物로 분해하므로 이 除染劑의 構成은 총체적으로 낮은 溶解된 固形物의 準位를 나타낸다. 그리고 試藥들의 가격이 저렴하고 취급하기가 용이하다.