

KAERI 除染工程에 의한 放射性 腐蝕生成物의 除染

†鄭宗憲 · 朴相允 · 安柄吉 · 李秉直 · 吳元鎮

韓國原子力研究所

Decontamination of Radioactive Corrosion Products by KAERI Decontamination Process

†Chong-Hun Jung, Sang-Yoon Park, Byung-Gil Ahn,
Byung-Jik Lee and Won-Zin Oh

Korea Atomic Energy Research Institute

요 약

Cr, Ni이 다량 함유된 방사성 부식생성물의 제염에 효과적인 제염공정을 개발하기 위해 Type 304 stainless steel 재질로 된 disk arm holder를 사용하여 고온에서의 제염시험을 수행하였다. 제염제의 용해거동과 제염성능, 그리고 제염에 의한 재료손상을 조사하였으며 기존 저온제염공정의 용해거동과 비교하였다. 용해거동 분석결과 disk arm holder에 형성된 부식생성물은 Ni 성분이 다량 함유된 $Fe_{1.7}Ni_{0.5}Cr_{0.8}O_4$ 의 Spinel구조로 이루어져 있었다. 부식생성물의 산화 및 환원용해거동은 초기에 매우 빠르게 용해가 진행되다가 반응시간이 경과함에 따라 용해속도가 급격히 감소하였다. 이는 산화용해의 경우 Cl 농도의 감소와 반응 부산물인 MnO_2 를 통한 반응물질의 확산저항에 기인하며, 환원용해에서는 용해가 진행됨에 따라 Fe나 Ni의 농도감소에 따른 반응속도의 감소에 기인한다. 3회의 산화/환원 화학제염단계 적용 후 평균 제염계수는 75이었으며 초음파 세척 후에는 약 150의 제염계수값을 나타내었다. 이는 제염제가 부식산화막 내부로 침투하여 산화막의 grain boundary나 crack의 용해로 산화막의 물리적 구조를 점점 무르게 변형시켜 입자상태의 박리를 용이하게 하기 때문인 것으로 생각된다. 120°C의 고온 제염공정은 기존 저온제염공정에 비해 보다 효과적인 제염결과를 나타내었으며, 제염화학제에 의한 Type 304 stainless steel, Inconel 600 및 Stellite-6재질의 부식률은 각각 1.7×10^{-3} , 6.6×10^{-3} , 1.2×10^{-2} ml로서 매우 낮은 재료부식 특성을 보여주었다.

주제어: 화학제염, 부식생성물, 방사능, 용해, 산화, 환원

ABSTRACT

A study was performed to develop the chemical decontamination process, which is effective in removing the radioactive corrosion products with large amounts of Ni and Cr. The dissolution characteristics of decontamination agents and the material integrity of disk arm holder with Type 304 stainless steel were examined in high temperature conditions and the results have been compared with low temperature decontamination process. Dissolution tests revealed that oxides on disk arm holder had a spinel-type structure in the form of $Fe_{1.7}Ni_{0.5}Cr_{0.8}O_4$. In the dissolution steps, component metals were dissolved fast from the oxide in the early stage, while were dissolved very slowly in the later stage. This might be caused by reduction in metal concentration in the near surface of the oxide and by precipitation of reaction by-product, MnO_2 , which prevents reactants in solution from diffusion to the oxide surface. The average DF(Decontamination Factor) after a chemical decontamination, consisting of 3 oxidation-reduction steps, was 75 and an improved DF, of 150, was observed when an ultrasonic treatment was applied after a chemical decontamination, since the corrosion oxide become soft by the dissolution of grain boundary and crack of the oxide during chemical decontamination process. High temperature decontamination process showed remarkable improvement in decontamination effectiveness compared with traditional low temperature process. An examination of corrosion rates monitored during the decontamination using corrosion coupons, showed that all process reagents caused minimal corrosion (Type 304 stainless steel : 1.7×10^{-3} ml, Inconel 600 : 6.6×10^{-3} ml, Stellite-6: 1.2×10^{-2} ml).

Key words: Chemical decontamination, corrosion products, radioactivity, dissolution, oxidation, reduction

† 1999년 2월 8일 접수, 1999년 7월 15일 수리

* E-mail: nchjung@nanum.kaeri.re.kr

1. 서 론

가동중이거나 가동이 완료된 원자력발전소 제동 내부나 핵시설 내부는 방사성 핵종을 함유하고 있으며, 이 방사성 핵종은 철, 니켈 및 크롬 등의 금속산화물로 이루어진 부식생성막 내에 존재한다.¹⁻³⁾ 이 방사능을 함유한 산화물의 화학적 조성은 발전소 수화학 조건의 차이나 금속재질의 종류에 따라 다르며, 특히 금속성분 조성의 차이는 산화물의 물리·화학적 성질에 영향을 미치게 된다.^{4,5)} 이들 오염 부식산화막의 내층은 매우 치밀한 chromium nickel ferrite가 대부분이며, 산화물 중 Fe나 Ni성분은 환원적 방법으로 용해시킬 수 있으며, Cr성분은 산화적 방법으로 용해가 가능하다. 따라서 금속표면에 생성된 방사성 부식산화물을 효과적으로 제거하기 위해서는 산화공정과 환원공정을 교대로 적용시키는 화학제염법 특히 모제의 부식가능성을 최소화하기 위해 저농도 화학제염법을 주로 사용한다.^{6,7)}

KAERI에서는 수년간의 연구를 통해 오염대상 재질에 맞는 여러 가지 제염공정을 개발한 바 있으며,⁸⁻¹¹⁾ Cr, Ni이 다량 함유된 부식산화물의 제염에 기존 제염공정에 비해 효과적이고 제염 적용시간의 단축이 가능한 고온제염공정을 개발하여 원전 안전주입계통 역지밸브의 제염에 적용하고자 한다. 이를 위해 역지밸브의 부품인 Type 304 stainless steel재질의 disk arm holder를 사용하여 제염시험을 수행하여 고온조건에서 부식산화물의 용해성능과 제염에 의한 재료의 부식손상 등을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 제염장치

제염시험에 사용한 120°C, 2기압 하에서 가동될 수 있는 고온 hot 제염 loop 장치의 흐름도를 Fig. 1에 수록하였다. 이 고온 hot 제염 loop는 반응조, 냉각기, 순환펌프, 가열기 등으로 이루어진 제염 loop와 제염시 용액중의 방사능을 연속적으로 관측할 수 있는 γ 선 측정기로 이루어져 있다. 반응조로는 제염할 시편의 크기를 고려하여 부피가 2000 cc인 Type 304 stainless steel 재질의 금속용기를 사용하였다. 반응조 내부는 teflon으로 coating하여 고온에서 반응용기 자체의 부식을 방지하였다. 냉각기는 반응조의 출구에 설치함으로써 고온의 제염용액이 25°C 이하로 냉각되도록 하여 순환펌프의 가동, 시료채취 및 γ 선 측정이 용이하도록 하였다. 냉각된 제염용액이 냉각된 채로 반응조에 유입

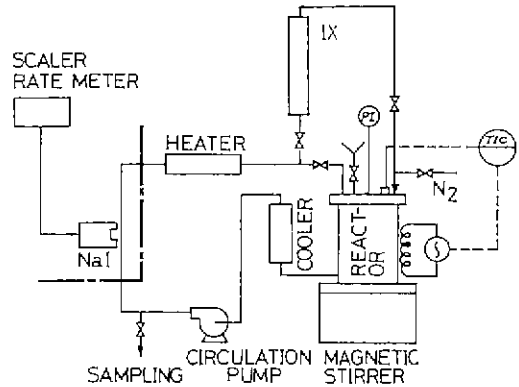


Fig. 1. Schematic diagram of high temperature decontamination test loop.

될 경우 반응조 내부 용액의 온도 조절이 어렵기 때문에 γ -선 측정기가 설치된 배관의 뒤에 band-heater를 감아 용액을 가온시켰다.

반응조의 온도는 온도지시 및 조절계를 사용하여 제염온도를 유지하도록 하였으며 반응조는 magnetic stirred hot plate 상단에 설치하여 내부용액이 항상 균일하게 혼합되도록 하였다. 장치내의 압력을 감시하기 위하여 반응조 상단에 압력계를 설치하였으며, 온도조절계의 오조작으로 인하여 제동 내부가 과열됨으로 인해 과압이 걸리면 자동적으로 압력을 낮출수 있도록 안전변을 설치하였다. 시료의 채취는 loop 중에 시료채취 밸브를 통하여 이루어지도록 하였다.

2.2. 제염시험시편

2.2.1. 제염시편

본 제염검증 시험에 사용한 시편으로는 원전 안전주입계통 역지밸브의 구성부품인 Type 304 stainless steel 재질로 된 disk arm holder를 사용하였으며 시편의 표면적은 약 54 cm²이다. 시편의 사진을 Fig. 2에 수록하였다.

2.2.2. 부식감시시편

제염으로 인한 제염대상 부품의 구성재질에 대한 재료손상을 확인하기 위해 Type 304 stainless steel, Inconel-600 및 Stellite-6의 세 종류 시편을 각각 4, 1, 및 2개씩 준비하였으며, 각각의 표면적은 24.4, 24.3 및 25.2 cm²이며 두께는 약 1 mm로 하였다.

2.3. 시험방법

제염시험에 있어서 제염용액의 부피는 제염시편과 제

질부식 감시시편이 충분히 침수되도록 1500 cc로 하였다. 따라서 제염시편의 단위 표면적 당 제염용액의 부피는 약 28 cc/cm²이며, 이 비는 기존 KAERI 제염공정이나 해외제염사례에서 적용한 단위 표면적 당 제염용액의 부피비인 10~30 cc/cm²의 범위이다.¹²⁾

제염중 제염용액 시료를 한 시간 간격으로 약 5 cc 씩 채취하여 제염용액 중 Fe, Cr 및 Ni 등의 금속이온을 A.A.(Perkin Elmer 1100B)로 분석하였다. 그리고 제염중 방사능의 용액중으로 용출되는 경향을 파악하기 위해서 단채널 분석기인 scaler rate meter(Nuclear Enterprise SR7)로 γ -방사능을 연속적으로 실시간 측정하였다. 각 산화 및 환원 단계종료 후 500 cc의 시료를 채취하여 제염용액 중의 방사능을 MCA로 분석하였다. 각 제염단계 적용 전과 단계종료 후에 제염시편의 방사능을 scaler rate meter 및 teletector(Automes, teletector 6150 AD2)로 측정하였고, 각 제염단계 전·후에 용해조 내에 설치한 부식 감시시편의 무게감량을 측정하여 제염에 의한 재질의 건전성평가를 하였다.

2.4. 공정조건

금속표면에 형성된 부식산화물의 화학적 용해법으로는 환원제염법과 산화제염법이 사용된다. 환원제염제를 사용한 환원제염법은 유기산과 착화제를 혼합하여 사용하는 유기산 기초 제염법과 저산화가 금속이온의 강력한 환원능을 이용한 LOMI(Low Oxidation State of Metal Ion) 제염법으로 구분된다.¹³⁻¹⁴⁾

유기산 기초 환원제염법에서 가장 일반적인 산화물인 magnetite에 대한 총괄 용해반응식은 착화제의 유무에 따라 달리 표시된다.

착화제가 없는 경우 반응식은 다음과 같이 표시될 수

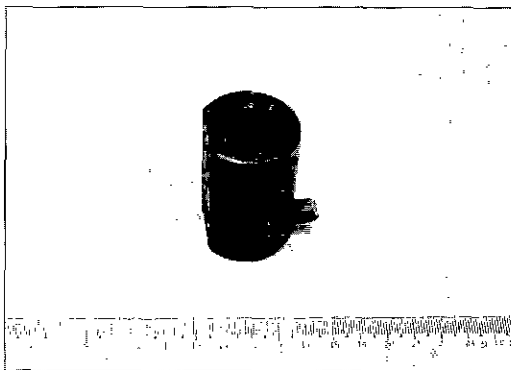
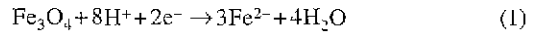
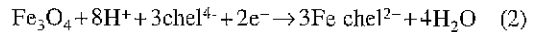


Fig. 2. Photograph of disk arm holder specimen.

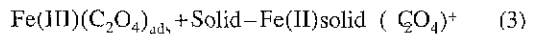
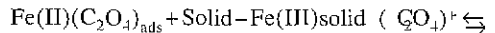
있다.



착화제가 있는 경우 반응은 다음 식에 따라 진행된다.



한편 Baumartner가 제시한 oxalic acid 용액내에서의 철산화물의 용해반응의 경우, 2가 상태의 철 이온과 결합된 oxalic acid의 착화물이 빠른 전자기동반응에 의하여 촉매작용을 함으로서 용해반응을 촉진시킨다고 보았으며, 다음과 같은 반응 기구를 제안하였다.¹⁵⁾



철이 환원된 상태보다 산화된 상태로 더욱 안정화시킬 수 있는 착화제의 경우에는 Fe(II)와 형성된 착화물이 산화물내에 존재하는 Fe(III)에 대하여 전자를 제공해주는 환원제로 작용할 수 있으며, 이와 같은 것은 oxalic acid, EDTA 및 citric acid에 적용될 수 있다.

산화적 방법으로 크롬 산화물을 제거하는 산화제염법은 산화제로 KMnO₄를 사용하여 산성분위기에서 산화물을 용해시키는 NP(Nitric acid/permanganate)법과 염기성 분위기 하에서 용해시키는 AP(Alkaline Permanganate)방법이 있다.¹⁶⁾

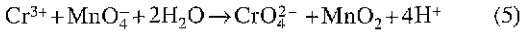
크롬산화물(Cr₂O₃)은 Cr³⁺의 형태로 존재하며, 각 용해 조건하에서 산화제와의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

NP용해 조건하에서 Cr₂O₃가 bichromate ion(HCrO₄)으로 용해되고 안정한 고체 부산물인 manganese dioxide(MnO₂)로 산화되는 산화적 용해반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

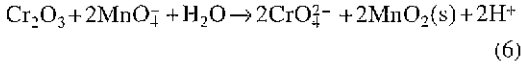


위 (4)반응은 반응 진행동안 pH변화가 없는 자기 완충반응이다.

AP용해 조건하에서 Cr₂O₃는 chromate ion(CrO₄²⁻)으로 용해되고 이것을 화학반응식으로 표시하면 다음과 같다.



그러므로, Cr₂O₃와의 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



상기 (6)의 반응은 반응이 진행됨에 따라 pH가 감소하는 공정이다.

이러한 산화 및 환원용해 반응으로 구성되는 제염공정에 있어 적용 횟수, 적용순서 및 시간 등의 기본 조건은 Type 304 stainless steel, Inconel 600 등 여러 종류의 재질로 된 모의시편과 방사성시편을 사용한 회분식 제염실험과 mini glass loop실험을 통해 기확보되었으며,¹⁷⁻¹⁹⁾ 이 기본 제염공정조건을 기준으로 오염재질 및 오염특성에 맞는 제염공정조건이 최적화되게 된다.

이렇게 Type 304 stainless steel 재질로 된 disk arm holder에 대해 적용된 제염공정조건은 산화와 환원단계를 교대로 3차에 걸쳐 적용하였으며, 1차 및 2차 산화단계 이후에 산화제 파괴단계를 거치지 않고 산화용액을 배수시킨 후 곧바로 1차 및 2차 환원 제염단계를 적용하였으며 3차 산화단계 후 산화제 파괴단계를 적용하였다. 산화제의 파괴단계는 oxalic acid에 의한 파괴와 용액중화를 목적으로 적용되는데, 산화단계 후 적용되는 환원단계의 적용조건이 수소농도가 높은 산성 분위기이므로 잔류산화제의 파괴·중화 효과가 충분하다는 사실이 기존 실험실적 실험을 통해 확인되었으며, 제염제 및 폐액 발생량의 감소와 공정 적용시간의 단축 효과를 얻을 수 있으므로 1, 2차 산화제 파괴단계는 생략하였다. 또한 3차 환원이 종료된 후 입자상태의 박리를 용이하게 하여 제염효과를 증진시킬 수 있는 초음파 제염을 적용하였다. 또한 Type 304 stainless steel과 Inconel 600재료를 사용한 AP 및 NP의 Cr 산화물의 사전 산화용해 비교실험 결과, Type 304 stainless steel의 경우 용해속도나 부식률에서 두 공정사이에 차이가 없었으나, Inconel 600의 경우 NP가 AP에 비해 용해속도는 약간 빠르지만 점식이 심하게 발생되어 재질건전성 측면에서 보다 안전한 AP 공정을 기본 제염 공정으로 채택하였다. 적용시간의 선택은, 기존 저온 화학제염공정과 비교하고, 제염거동을 자세히 관찰하기 위해 기본 제염공정시간에 약 20% 만큼 증가시킨 접촉시간을 기준으로 하여 1차 산화와 환원단계는 각 10시간, 2차 및 3차 단계는 각각 8시간, 5시간을 적용하였으며,

Table 1. Decontamination processes

| Decontamination step | Chemicals & concentration | pH | Temperature |
|----------------------|---|---------|-------------|
| Oxidation step | KMnO ₄ : 1 g/L NaOH : 1 g/L | 12.4 | 95 |
| Reduction step | EDTA : 1.12 g/L Citric acid : 0.21 g/L Ascorbic acid : 0.18 g/L Magnetite : 0.01 g/L | 2.8~3.7 | 120 |

초음파 적용단계는 30분을 적용하였다.

각 단계별 제염조건은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속산화물의 용해거동

고온에서의 제염공정 적용동안 시간에 따른 방사화 부식산화막 중의 Fe, Cr 및 Ni의 용해거동을 Fig. 3에 수록하였으며, 이 거동으로부터 각 원소의 단계별 용출 농도와 제거분율을 환산하여 Table 2에 나타내었다.

1차 및 2차 산화제염단계 적용과는 달리 3차 산화제염단계 적용 후에는 산화제 파괴단계를 거침으로써 용액 중에 존재하는 KMnO₄ 및 분해생성물인 MnO₂ 뿐만 아니라 시편 표면에 생성된 MnO₂를 파괴한 후 다음 단계로 환원제염단계를 적용하였다. Table 2의 결과로부터 방사화 부식산화막은 Ni 성분이 다량 함유된 Fe_{1.7} Ni_{0.5} Cr_{0.8} O₄의 Spinell 구조임을 재산하여 알 수 있었다.

상기의 제염조건 하에서 Fe는 산화제염 단계중에 8%, 환원제염 단계중에 92%가 용해되었고, Ni는 산화제염 단계중에 5%, 환원제염 단계중에 95%, Cr은 산화제염 단계중에 67%, 환원제염 단계중에 33%가 용해되는 것으로 나타났다. 또한 총 용해된 금속성분의 각 단계별 용해율을 보면, 산화제염 단계에서 23%, 환원제염 단계에서 77%가 용해된 것으로 나타났다.

Fig. 3의 용해거동을 각 적용단계별 반응시간에 따른 Cr의 용해속도와 Fe 및 Ni의 용해속도로 도시하여 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 금속표면에 형성된 Cr 산화물은 초기에 매우 빠르게 용해되다가 시간이 경과함에 따라 용해속도가 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 순수한 chromia의 용해 시와 매우 유사한 경향을 보여주고 있으며,¹⁹⁾ 반응중 생성되는 부산물인 MnO₂에 의한 물질전달 저항에 기인하여 용해속도가 감소하는 원인과, 실제 금속표면에 형성된 산화

Table 2. Ion concentration in decontamination solution after each decontamination step

| Metal element | Dissolved conc. & fraction | 1st oxidation | 1st reduction | 2nd oxidation | 2nd reduction | 3rd | | 3rd reduction | Total |
|---------------|----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------|-------------|---------------|-------|
| | | | | | | oxidation | destruction | | |
| Fe | μg/cm ² | 27 | 780 | 7 | 318 | 84 | 33 | 161 | 1410 |
| | % | 1.9 | 55.3 | 0.5 | 22.6 | 6.0 | 2.3 | 11.4 | 100 |
| Ni | μg/cm ² | 3 | 202 | 3 | 75 | 14 | 69 | 28 | 394 |
| | % | 0.9 | 51.3 | 0.9 | 19.1 | 3.5 | 17.4 | 6.9 | 100 |
| Cr | μg/cm ² | 223 | 89 | 130 | 69 | 69 | 27 | 27 | 634 |
| | % | 35.1 | 14.1 | 20.6 | 10.8 | 10.8 | 4.3 | 4.3 | 100 |
| Total | μg/cm ² | 253 | 1071 | 140 | 462 | 167 | 129 | 216 | 2438 |
| | % | 10.4 | 43.9 | 5.7 | 19.0 | 6.8 | 5.3 | 8.9 | 100 |

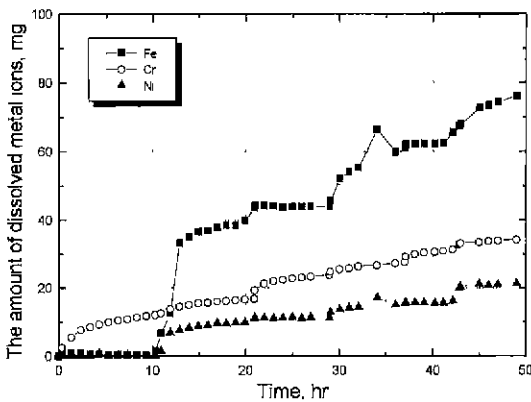


Fig. 3. Oxides dissolution behaviors

물 중 Cr 성분이 Fe_{1.7} Ni_{0.5} Cr_{0.8} O₄의 산화막 내에 소량으로 존재하기 때문에 제염용액의 접촉이 용이한 산화막 중의 Cr active site가 용해에 의해 감소한 것으로 설명할 수 있다. 후자의 효과는 순수한 chromia 분말 및 pellet의 용해 시에는 고려하지 않았던 사항으로서 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 1차 산화단계에서 반응 초기의 용해속도가 환원단계 적용후의 2차 산화단계에서 반응초기의 용해속도와 유사함을 알 수 있고, 이 현상은 1차 산화단계에서 Cr active site가 거의 없어졌다가 2차 산화단계 전에 환원단계를 적용시켜 Fe성분을 제거함으로써 새로운 Cr active site가 형성된 결과로 설명할 수 있다.

Fe와 Ni의 용해속도는 반응초기에는 크다가 시간이 경과함에 따라 차차 감소하며 어느 시간 이후에는 일정하게 유지되고 있다. 이러한 현상은 Cr의 경우에서처럼 Fe active site가 환원용해에 의해 감소한 결과로 설명할 수 있다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 1차 환원단계 종료 후 산화단계를 적용시킴으로써 산화막 중 Cr 성

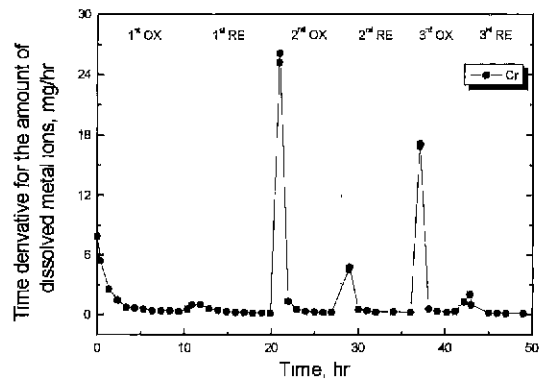


Fig. 4. Dissolution rate of chromium according to reaction time.

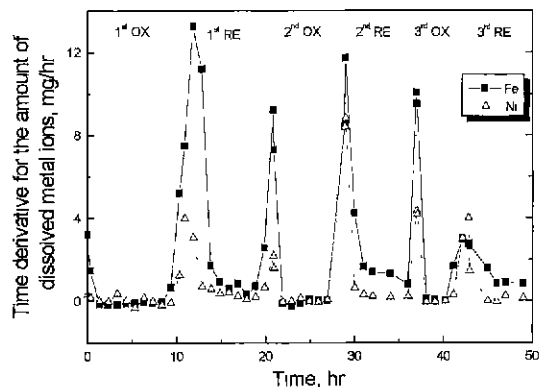


Fig. 5. Dissolution rate of iron and nickel according to reaction time

분을 용해시켜 새로운 Fe active site들을 생성시키고, 다시 2차 환원단계를 적용한 결과 용해속도가 1차 환원용해 거동처럼 초기에는 크다가 시간이 경과함에 따라 급격히 둔화되는 경향을 보여주는 사실로부터 이러

한 사실을 확인할 수 있다.

또한 95°C에서 적용되는 기존 저온 환원공정에서의 용해거동¹⁾⁸⁾과 비교해 볼 때 초기 2시간 동안의 평균 용해속도가 Fe의 경우 $5 \mu\text{g/hr} \cdot \text{cm}^2$ 이고, Cr의 경우 $0.6 \mu\text{g/hr} \cdot \text{cm}^2$ 으로 기존 저온 환원공정에서는 부식산화물이 점진적으로 용해되는 반면 120°C에서의 고온 환원공정에서는 초기 2.5시간 동안 평균 용해속도가 Fe의 경우 $150 \mu\text{g/hr} \cdot \text{cm}^2$, Cr의 경우 $192 \mu\text{g/hr} \cdot \text{cm}^2$ 으로 산화물이 초기에 급속히 용해되어 제한된 시간 안에 보다 효과적인 제염결과를 얻을 수 있다. 또한 저온 제염 공정에서는 입자박리가 많이 관찰된 반면 120°C의 고온 환원공정에서는 전 과정에 걸쳐 산화막이 균일하게 용해되어 나오는 경향을 나타내어, 입자박리에 기인하여 제염공정의 적용이나 장치의 운전중 발생할 수 있는 필터의 압력증가로 인한 조기 교체나 공정의 개시와 종료 시점의 오판 등과 같은 문제점을 개선할 수 있는 효과적인 공정으로 사료된다. 이러한 결과로 부터 120°C의 고온 환원공정을 포함한 산화와 환원단계를 주기적으로 적용하면 효율적으로 급속 부식산화막을 제거할 수 있음을 알 수 있다. 즉, 먼저 용액내로 Cr 이나 Fe, Ni 등의 성분이 균일하게 용해되어 나오는 경우 적용단계를 바꾸어 줌으로써 Cr 또는 Fe의 새로운 active site가 노출되어 용해가 용이하게 되며, 환원단계 이전에 산화단계가 적용됨으로써 단단한 층을 형성하였던 산화막을 취약하게 만들어 산화단계 자체와 뒤이은 환원단계에서 Fe 및 Ni 성분의 많은 양이 입자로 박리되어 질 수 있을 것이다.

이 제염공정 적용을 통해 약 1317 mg의 금속성분이 제거되었으며, 난용성 Ni 성분은 환원제염단계에서 95%가 용해되었다. 이러한 결과는 기존 95°C에서 적용된 저온 환원공정시험 결과에 비해 Ni의 용해능이 크게 증가한 결과를 나타내어 환원제염공정이 개선된 KAERI 고온제염공정이 Ni 성분이 다량 함유된 산화막을 용해시키는 데 우수한 능력이 있음을 알 수 있다. 3차 환원제염 단계까지의 전 제염공정이 적용된 후 disk arm holder 제염시편에 남아있는 오염 산화막은 초음파 세척에 의해 제거하였다. 초음파 세척 후 제염시편은 Fig. 6과 같이 매우 깨끗한 표면상태를 보여주었다. 이러한 결과는 산화 환원제염제가 산화막 내부로 침투하여 산화막의 결정입자 경계(grain boundary)의 용해나 균열(crack)의 용해로 산화막의 물리적 구조를 점점 soft하게 변형시켜 입자상태의 박리를 용이하게 하기 때문인 것으로 생각된다.

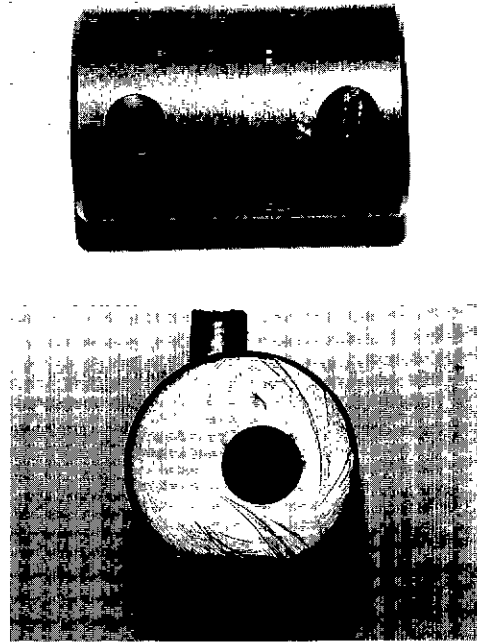


Fig. 6. Photograph of disk arm holder specimen after chemical decontamination.

3.2. 방사능 제거 거동

제염시간에 따른 방사능의 제거 거동을, 제염 용액중의 방사능과 각 제염단계 적용 전·후의 시편 방사능을 측정하여 Fig. 7에 수록하였다. △—△은 제염 용액중의 방사능을 in-line 측정된 결과이고, ■—■는 각 제염단계를 적용하기 전·후에 시편을 꺼내서 측정된 결과이다. 1차와 2차 및 3차 산화제염단계에서 용액 중에서 측정된 방사능량은 각각 전체 제염공정 중 제거된 방사능량의 1.8%, 1.7% 및 2.8%를 차지하고, 3차 산화제염단계 후 용액 및 시편표면에 형성된 MnO_2 를 파괴한 다음 측정된 방사능량은 전체의 1.1%를 나타내어, 전체 제거된 방사능량의 약 8%가 산화제염단계에서 제거되었음을 알 수 있다. 이에 반해 1차와 2차 및 3차 환원제염단계에서 각각 총 제거 방사능량의 73.4%, 17.3% 및 1.9%가 제거되어 환원제염단계에서 전체 방사능의 90% 이상이 제거되었음을 알 수 있다.

각 제염단계가 종료된 후에 측정된 시편 표면의 방사능 제거 거동을 살펴보면, 1차 산화제염단계에서 초음파 제염단계를 제외하고 전체적으로 제거된 방사능량의 4.8%, 1차 환원제염단계에서 57.9%, 2차 산화 및 환원제

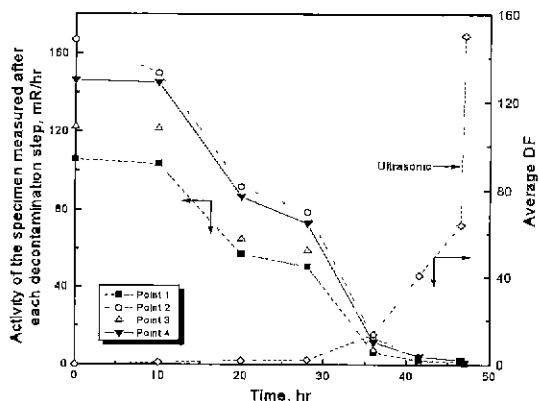


Fig. 9. Acuity of check valve disk arm holder measured after each decontamination step by telelector.

과와 MCA 분석결과는 동일한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 산화제염단계에서 용액층의 방사능 증가는 거의 없으며, 대부분의 방사능이 환원제염단계에서 제거되고 있다. 방사능의 증가는 이미 설명한 바와 같이 1차 산화제염단계에서 제거된 방사능(주로 Co-60)이 MnO₂ 막에 존재하고 있다가 환원제를 적용함과 동시에 용해된 결과이다.

제염 전 및 각 제염단계 적용 후에 시편 표면 선량률을 telelector로 측정하였으며, 이 결과는 Fig. 9에 수록하였고, 이것으로부터 제염계수를 산정하였다. 1차 산화제염 후 제염계수는 1.04, 1차 환원제염 후는 1.8, 2차 산화제염 후는 2.1, 2차 환원제염 후는 13.8, 3차 산화제염 및 환원제염 후는 각각 41, 64.4가 얻어졌으며 초음파 세척 후는 150.3이었다. 이와 같이 제염 실증을 통해서 Type 304 stainless steel표면에 형성된 방사화 부식산화물은 KAERI 고온제염공정에 의해 우수한 제염 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있으며 초음파 세척이 최종 제염단계로 적용되어야 함을 알 수 있다.

3.3. 제염에 의한 재료건전성 평가

KAERI 고온제염공정에 의한 제염검증시험 시 무게감

량법으로 측정된 Type 304 stainless steel, Inconel-600 및 Stellite-6의 일반부식량은 Table 4에 표시한 바와 같이 각각 1.7×10^{-3} ml, 6.6×10^{-3} ml과 1.2×10^{-3} ml이었다. 이러한 부식량은 부식허용 한계값이 보다 엄격한 원전 증기발생기 일반부식 허용한계(Type 304 stainless steel: 0.63 ml, Inconel-600: 0.25 ml)의 0.27%와 2.6%이었다. 또한 이들 재료의 국부부식은 관찰되지 않았다. 이러한 결과들은 KAERI 제염공정이 원전 구조재료의 안전성을 충분히 잘 보장해주고 있음을 의미한다.

4. 결 론

KAERI 고온제염공정을 사용하여 원전 안전주입계통 역지밸브의 구성부품인 Type 304 stainless steel재료의 disk arm holder에 대한 제염시험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 금속표면에 형성된 부식산화물의 산화 및 환원용해 거동은 초기에 매우 빠르게 용해가 진행되다가 반응시간이 경과함에 따라 용해속도가 급격히 감소하였다. 이는 산화용해의 경우 부식산화물의 표면근처에서 Cr 농도의 감소와 반응 부산물인 MnO₂가 산화막 위에 석출하여 반응물질의 확산저항에 기인하는 것으로 생각된다. Fe, Ni의 환원용해에서는, 용해가 진행됨에 따라 산화막 표면의 Fe나 Ni의 농도가 감소하고 상대적으로 Cr의 농도가 증가하기 때문에 산화막 표면의 Fe나 Ni의 농도에 비례하는 반응속도가 감소하는데 기인한다. 기존 저온 환원공정에서 부식산화물이 점진적으로 용해되는데 반해 120°C에서의 고온 환원공정에서는 산화물이 초기에 보다 급속히 균일하게 용해되어 제한된 시간에 보다 효과적인 제염결과를 얻을 수 있는 개선된 공정으로 사료된다.

특히 짧은 시간 내에 많은 산화막을 용해시키려면 Fe나 Ni의 환원용해 반응속도가 저하될 때 산화막 내 Cr의 산화용해가 필요하게 된다. 즉, 산화와 환

Table 4. Corrosion thickness of the specimen after each decontamination step

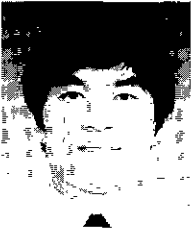
| Decontamination step | Corrosion thickness, ml | | |
|-------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|
| | Type 304 stainless steel | Inconel-600 | Stellite-6 |
| 1st oxidation/reduction | 1.2×10^{-3} | 2.3×10^{-3} | 5.1×10^{-3} |
| 2nd oxidation/reduction | 1.3×10^{-3} | 2.3×10^{-3} | 8×10^{-3} |
| 3rd oxidation/reduction | 1.5×10^{-3} | 4.7×10^{-3} | 1.1×10^{-2} |
| 3rd oxidation/reduction | 1.7×10^{-3} | 6.6×10^{-3} | 1.2×10^{-2} |

원반용을 교대로 적용하는 순환제염공정이 필요하게 된다.

2. Disk arm holder에 형성된 방사화 부식산화막은 Ni성분이 다량 함유된 $Fe_{1.7} Ni_{0.5} Cr_{0.8} O_4$ 의 Spinel구조로 이루어져 있었다. 3단계의 산화·환원 화학제염단계 적용 후 평균 제염계수는 75이었으며 초음파 세척 후에는 약 150의 제염계수 값을 나타내어 제염효과가 매우 효율적이었다. 이는 제염제가 산화막 내부로 침투하여 산화막의 grain boundary나 crack의 용해로 산화막의 물리적 구조를 점점 무르게 변형시켜 입자상태의 박리를 용이하게 하기 때문인 것으로 생각된다.
3. KAERI 고온제염공정 및 초음파 세척에 의한 Type 304 stainless steel, Inconel 600 및 Stellite-6 재질로 된 부식감시시편의 부식률은 각각 1.7×10^{-3} , 6.6×10^{-3} , 1.2×10^{-2} mil로써, 이 부식률은 부식 허용한계치가 보다 엄격한 원전증기발생기 재료 손상허용치의 1% 미만에 해당하는 값으로 제염으로 인한 재료부식은 매우 적었다.
4. 제염용해와 재질부식손상 관점에서, 환원제염공정이 개선된 KAERI 고온제염공정은 Cr이나 Ni이 다량 함유된 방사성 오염제질의 제염에 효과적으로 적용할 수 있다고 판단된다.

참고문헌

1. W. K. Kratzer : "Decontamination and decommissioning of nuclear facilities", ed. M. M. Osterhout, 107-115, Plenum Press, New York (1980).
2. G. R. Choppin : "Literature review of dilute chemical decontamination processes for water-cooled nuclear reactors", EPRI NP-1033, EPRI (1979).
3. H. Wille, H. O. Bertholdt : "Recent developments in component and system decontamination", Water Chemistry of Nuclear Reactor System 5, 163-167, BNES, Bournemouth-UK, 23-27 October 1989, Printed in UK (1989).
4. F. Bregam, R. Colafato, P. A. Borromi : "Laboratory testing on chemical decontamination processes", Water Chemistry of Nuclear Reactor System 5, 183-189, BNES, Bournemouth-UK, 23-27 October 1989, Printed in UK (1989).
5. R. Riess, H. O. Bertholdt : "Decontamination and decommissioning of nuclear facilities", ed. M. M. Osterhout, 47-64, Plenum Press, New York (1980).
6. C. J. Wood : "A review of the application of chemical decontamination technology in the united States", Progress in Nuclear Energy, 23(1), 35-80 (1990).
7. D. Bradbury, G. R. Elder, C. J. Wood : "Decontamination waste volume reduction by the ELOMIX process", Water Chemistry of Nuclear Reactor System 6, 168-175, BNES, Bournemouth-UK, 12-15 October 1992, Printed in UK (1992).
8. 오원진 외 : "제염복구기술개발", KAERI-PI/RR-22/90 (1990).
9. 오원진 외 : "제염복구기술개발", KAERI-NEMAC/RR-66/92 (1992).
10. 오원진 외 : "제염복구기술개발", KAERI-NEMAC/RR-108/93 (1993).
11. 오원진 외 : "제염해체기술개발 : 제생성 LOMI 기술개발", KAERI-NEMAC/RR-162/95 (1995).
12. C. J. Wood : "Recent developments in full system decontamination technology", Proceedings of 1991 JAIF International Conference on Water Chemistry in Nuclear Power Plants, 183-189, JAIF, Fukui-Japan, 22-25 April 1991, Printed in Japan (1991).
13. J. I. Cehn, J. E. Le Surf, C. J. Wood : "Implications of a reduction in occupational exposure limits", Nuclear Power Journal, March/April, 39-40 (1989).
14. J. E. Le Surf, "Implications of reduction in federal radiation exposure limits", Palo Alto, CA, EPRI NP-6291, Electric Power Research Institute (1989).
15. E. Baumgartener, M. A. Bleasa : "Heterogeneous electron transfer as a pathway in the dissolution of magnetite in oxalic acid solutions", Inorganic Chemistry, 22, 2224 (1983).
16. "Developing techniques for decontamination", Nuclear Engineering International, 41 (1983).
17. 오원진 외 : "원격제염기술개발", KAERI/RR-592/86 (1986).
18. 오원진 외 : "제염복구기술개발", KAERI/RR-898/89 (1989).
19. 오원진 외 : "제염복구기술개발", KAERI-NEMAC/RR-55/91 (1991).



鄭宗憲

- 1979, 1981 연세대 화공과(학사, 석사)
- 1994 충남대 화공과 (박사)
- 1983-현재 한국원자력연구소 핵화공연구팀 책임연구원



李秉直

- 1974, 1978 연세대 화공과(학사, 석사)
- 1992 충남대 화공과 (박사)
- 1974- 현재 한국원자력연구소 제염해체·환경복원연구실장 및 핵화공연구팀 책임연구원



朴相允

- 1980 공주사대 과학교육과 (학사)
- 1982 충남대 물리학과 (석사)
- 1986 충남대 물리학과 박사과정 수료
- 1983-현재 한국원자력연구소 원자력제료기술개발팀 책임연구원



吳元鎭

- 1967-1977 연세대 화공과(학사, 석사)
- 1982 프랑스 Toulouse 국립공대 화공과 (박사)
- 1975- 현재 제염복구연구실장, 핵연료주기 폐기물처리 기술개발팀장



安炳吉

- 1981 서울시립대 화공과 (학사)
- 1986 부산대 화공과 (석사)
- 1986-현재 한국원자력연구소 핵화공연구팀 선임연구원