



## 오존을 이용한 제염 기술의 개발과 적용 사례\*

야이다 유미(矢板由美)

(주)도시바전력·사회시스템기술개발센터

**원**자로를 구성하고 있는 금속 재질의 기기 또는 배관 표면에는 원자로에서 이용되는 물과의 접촉 때문에 방사성 물질을 띠는 금속 산화물이 생성되어진다.

따라서 정기 검사, 보수 공사 또는 폐기물 해체 등의 작업시 작업 종사자는 이와 같은 기기 또는 배관에 접근하기 때문에 피폭량의 증가를 유념해야 하는 경우가 있다.

이와 같은 경우 금속 표면의 방사성 물질을 작업 이전에 미리 제거(제염)하여 작업 공간에서의 방사선량을 낮출 필요가 있다.

화학 제염은 방사성 물질을 띠고 있는 금속 산화물을 제염액에 의해 화학적으로 용해시켜 금속 표면으로부터 제거시키는 기술이다. 제염액 중에 용해된 방사성 물질은 이온 교환 수지에 의해 걸러낸다.

현재 일본 국내외에 있어 대표적

인 화학 제염 기술로는 제염제로서 환원제와 산화제를 이용하고 있는데, 환원제로는 옥살산(oxalic acid) 등의 유기산, 산화제로는 과망간산염 등이 이용되고 있다.

유기산은 분해가 가능하기 때문에 폐기물이 발생되지 않지만, 산화제인 망간 등의 금속 성분은 방사성 물질과 함께 이온 교환 수지에 의해 걸러지기 때문에 방사성 폐기물 양이 늘어나게 된다.

이에 (주)도시바에서는 방사성 폐기물의 현저한 저감을 목적으로 강산화성의 가스인 오존에 착안하여 오존 화학 제염을 개발하였다.

### 제염 원리

오존 화학 제염의 원리는 <그림 1>과 같다. 비등수형 원자로(BWR)의 스테인리스강 구조재 표면에는 주성분인 철 산화물과 크롬 산화물

등 금속 산화물이 생성된다.

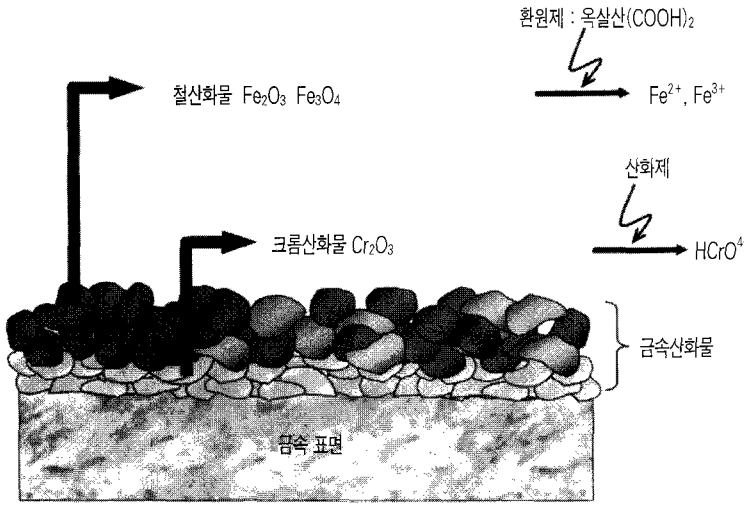
이들 금속 산화물 가운데 철 산화물은 환원제인 옥살산에 의해 용해되나, 비용성인 크롬 산화물은 환원적으로는 용해가 어렵지만 산화되면 크롬산 이온으로 되어 용해가 가능해진다.

오존 화학 제염에서는 강산화성 가스인 오존이 용해된 물(이하 '오존수'라 지칭함)을 산화 제염제로 이용하여 크롬 산화물을 용해시킨다.

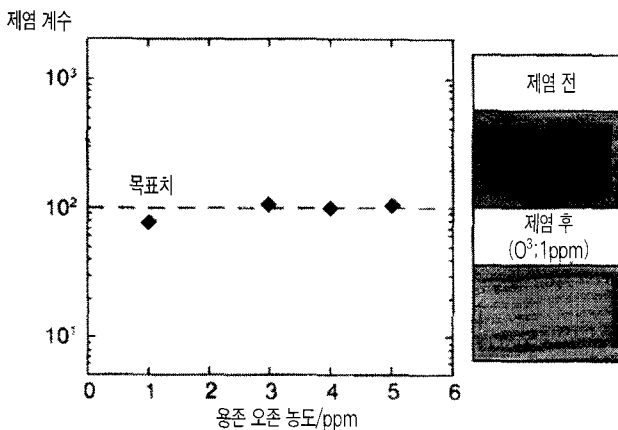
옥살산에 의한 환원과 오존수에 의한 산화를 번갈아 처리함으로써 금속 산화물을 효과적으로 용해시켜 방사성 물질을 구조재 표면으로부터 제거시킨다.

또한 옥살산은 탄산 가스와 물에, 오존은 탄소에 각각 분해가 가능하기 때문에 종래의 화학 제염법과 비교하여 폐기물량을 저감시키는 것이 가능하다.

\*〈原子力 eye〉 Vol.25 No.32



〈그림 1〉 오존 화학 제염 원리



〈그림 2〉 제염 성능 확인 시험 결과

### 제염 프로세스 개발

오존수를 산화 제염제로서 적용하기 위해 다음 사항을 검토하였다. 제일 먼저 제염에 적합한 오존수의 조건을 검토한 결과, 오존수에 의한 크롬 산화물의 용해 효과는 용존된 오존 농도와 크롬 산화물의 용해 반응 속도에 의존하며 이들 인자는 용액의 pH와 온도 조건에 따라 큰 영향을 나타냈다.

이와 같은 영향을 명확하게 하기 위해 크롬 산화물의 용해 시험 등 여러 가지 검토를 수행한 결과 pH 4 이상, 온도 80℃의 조건하에서 생성된 오존수가 가장 우수한 용해 효과를 나타낸다는 것을 확인하였다.

다음으로 제염 성능을 확인한 상태에서 필요한 용존 오존 농도를 파악하기 위해 방사성 물질에 오염된 스테인리스강 시험편을 이용하여

제염 시험을 수행하였다.

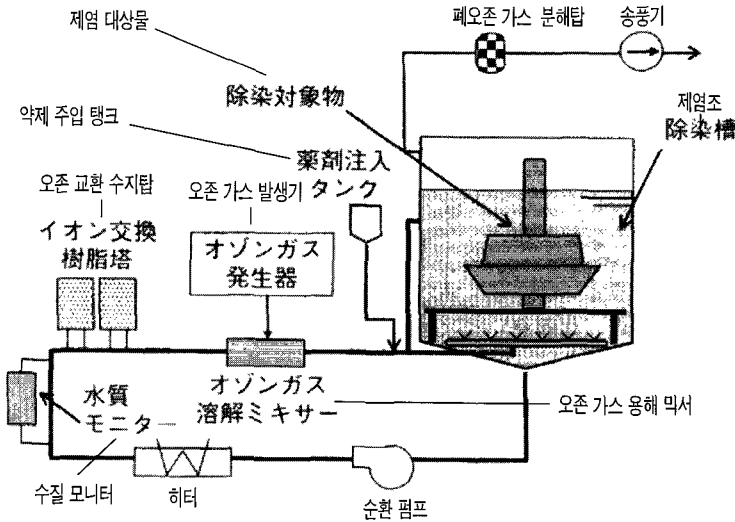
위에서 설명한 오존수 생성 조건하에서 용존 오존 농도의 변화에 따른 산화 처리와 일정한 조건하에서 옥살산 환원 처리를 반복하여 제염을 수행한 결과는 〈그림 2〉와 같다.

〈그림 2〉에서 나타난 것과 같이 용존 오존 농도 1~5ppm 범위에서는 거의 일정한 제염 효과를 나타냈고, 제염 시험의 목표치로서 설정된 제염 계수(=제염 전 방사능량 / 제염 후 방사능량) 100을 대체로 얻을 수 있었다. 또한 시험편의 외부를 관찰해 본 결과, 부착되어 있던 금속 산화물이 대부분 제거되어 있다는 것을 확인하였다.

그러나 용존 오존 농도 1ppm 조건하에서는 제염 계수가 약간 저하되는 경향이 확인됨에 따라 산화 처리시의 용존 오존 농도 조건은 1ppm 이상으로 정하였다.

이상과 같은 검토 결과, 충분한 제염 효과를 나타내는 제염 조건은 확립하였으나 사용하는 기간에서의 기기 또는 배관에 적용되기 위해서는 구조재의 내식성에 대한 영향 평가 수립이 필요하다.

이에 대해 제염액과의 접촉이 추정되는 BWR 1차 계통 구성 재료인 스테인리스강, 니켈합금, 코발트합금, 탄소강, 저합금강에 대한 영향 평가 시험을 시행하였다. 그 결과 제염에 의한 감육량은 스테인리스강 등에 대해서는 1μm 이하, 탄소



〈그림 3〉 기기 제염 장치 구성도 (하마오카 원전 적용 사례)

치지 않았고, 사용하는 동안의 제염에 적용 가능하다는 것을 확인하였다.

**실제 적용 결과**

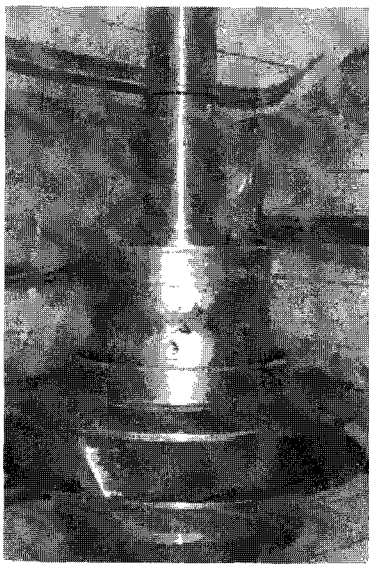
지금까지의 결과를 통해 개발된 오존 화학 제염은 이미 실제로 많은 적용 실적을 갖고 있는데 적용 결과의 예는 다음과 같다.

기기 제염으로는 폐기 기기인 원자로 냉각재 재순환(PLR, Primary Loop Recirculation)계 펌프 부품인 회전체와 축받이에 적용하였다. 이것들은 펌프 내에 부착된 상태에서 한번 제염된 후 교환을 위해 떼어내는 것이지만 여전히 방사선량이 높아 해체 폐기 작업이 곤란하여 차폐 용기중에 보관되고 있다.

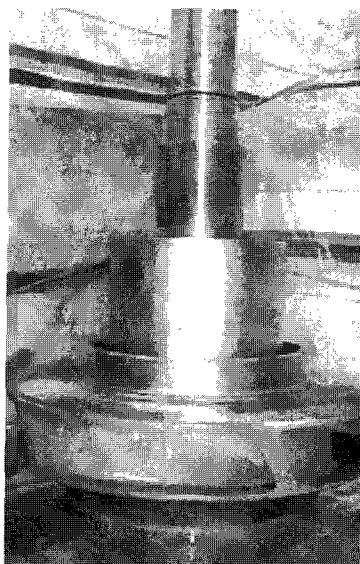
방사선량을 저감시켜 해체 작업을 용이하게 하기 위해 오존 화학 제염을 적용 하였다.

회전체의 크기는 0.9 $\Phi$ ×1.0<sup>m</sup>, 중량 1,100kg이며 Casing Cover가 접속된 축받이는 1.0 $\Phi$ ×1.0<sup>m</sup>, 중량 2,600kg이다.

〈그림 3〉은 제염 장치의 개략적인 구성도를 나타내고 있다. 제염 장치로는 제염 대상물을 넣는 제염조와 오존 가스 발생기, 오존 가스 용해 믹서, 히터, 순환 펌프, 오존 교환 수지탑, 폐오존 가스 분해탑 등으로 구성되며 제염액의 상태(온도, pH, 용존 오존 농도 등)를 감시



제염 전(평균 50mSv/h)



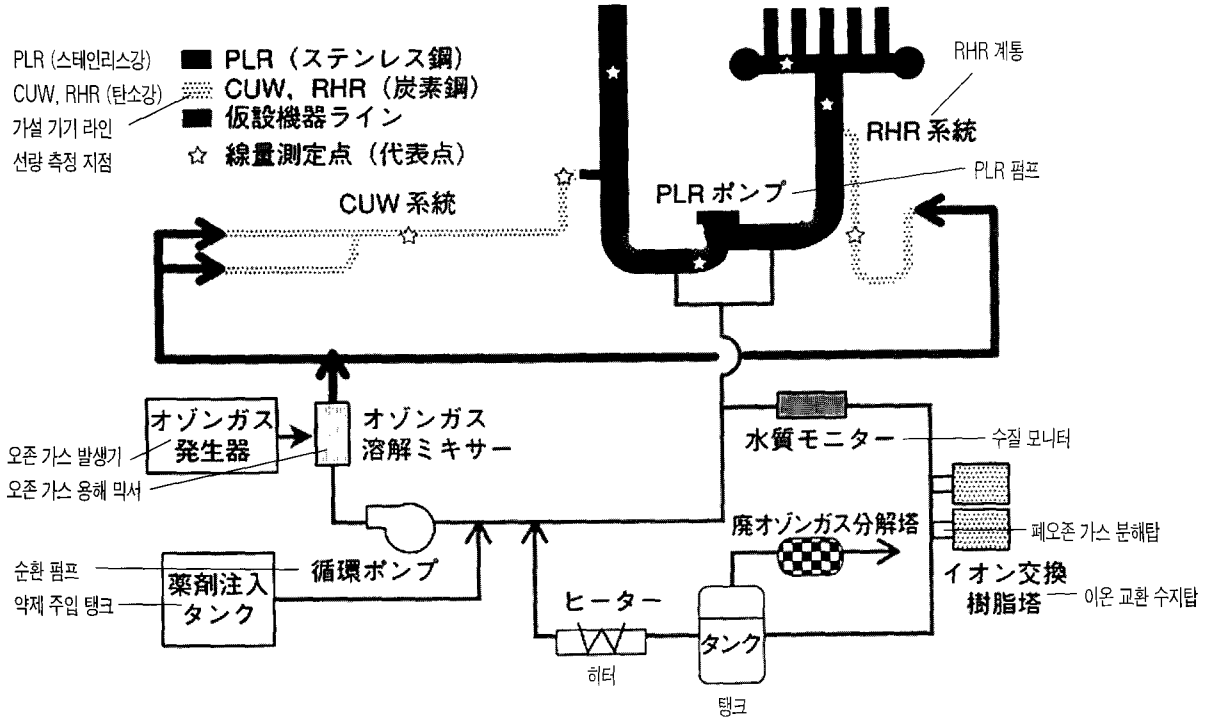
제염 후(평균 0.32mSv/h)

〈그림 4〉 회전체의 제염 전후 외관 사진 (중부전력(주) 자료)

강이나 저합금강에 대해서는 20 $\mu$ m 이하로 구조재의 설계 강도 측면에서 문제가 되지 않는 수치였다.

또한 제염 전과 이후에 있어 재료의 표면과 단면 상태에 현격한 차이

는 없었으며 국부적인 부식도 발생되지 않은 것을 확인하였다. 그 외에 틈새 부식이나 응력 부식 등에 대한 영향을 조사한 시험에서 오존 제염법은 재료에 대해 악영향을 미



〈그림 5〉 계통 제염 장치 구성도 (하마오카 원전 적용 사례)

하는 각종 모니터가 접속되어 있다.

산화 공정은 pH 3~4, 80°C이며 용존 오존 농도 3 ppm의 조건으로, 환원 공정은 95°C, 2,000 ppm의 옥살산으로 수행하였다. 제1사이클은 환원 공정, 제2사이클은 산화 공정과 환원 공정을 하였으며 기기 1기당 2~3일간의 제염 시간이 소요되었다.

〈그림 4〉는 제염 결과의 실제 예로서 회전체의 제염 전후의 외관 사진과 표면 선량 당량률의 평균치를 나타내고 있다.

오존 제염 전에는 금속 산화물이 남아 있었으나, 제염 후에는 금속

산화물이 제거되어 전체적으로 금속 광택을 볼 수 있는 상태였다.

표면 선량 당량률은 평균치로서 50mSv/h에서 0.32mSv/h로 저하되었으며, 제염 계수의 평균치는 180이었다.

오존 제염의 적용으로 차폐 용기에 수납하는 것이 불필요하게 됨과 동시에 해체 작업시 작업 종사자의 피폭을 대폭적으로 저감이 가능하게 되었다. 사용하는 동안의 계통 제염으로는 원자로 냉각재 재순환(PLR)계, 원자로 냉각재 정화(CUW)계, 잔유열 제거(RHR)계의 배관 제염 등에 적용 하였다.

제염 범위는 지속적으로 실시되는 기기·배관 검사 또는 교체 작업 대상 부위에 따라 설정되었는데 제염 대상의 배관부 면적은 대략 200 m<sup>2</sup> 전후였다.

제염 장치 구성의 실제 사례는 〈그림 5〉와 같다. 장치 구성은 기기 제염의 경우와 동일하였으며 가설된 제염 기기를 제염 대상물이 있는 계통 배관에 접속하여 제염액을 공급하였다. 제1사이클은 환원 공정, 제2사이클은 산화 공정과 환원 공정으로 수행하였고, 제염 시간은 A계, B계의 각 계통에 대하여 5일에서 7일이 소요되었다.

〈표 1〉 계통 제염 전후의 선량 측정 결과

(단위 : 선량 당량률/mS · vh<sup>-1</sup>)

구분	스테인리스강 부위		
	A계	B계	
펌프 입구 수직부	제염 전	3.0	1.6
	제염 후	0.03	0.12
펌프 입구 측면	제염 전	0.8	0.7
	제염 후	0.1	0.08
펌프 출구 수직부	제염 전	2.0	2.4
	제염 후	0.16	0.52
기타 측면	제염 전	5.2	3.8
	제염 후	3.6	2.8

구분	탄소강 부위		
	제염 전	제염 후	
CUW 측면	16.00	0.80	
CUW 수평 측면(D/W)	1.60	0.03	
RHR(A)	입구 수직	1.20	0.12
	귀로 수직	0.16	0.07
RHR(B)	입구 수직	0.38	0.08
	귀로 수직	0.32	0.08

제염 대상 계통에는 스테인리스강과 탄소강이 혼재되어 있는 경우가 있다. 스테인리스강 부위는 전공정에 걸쳐서 제염액을 흐르게 하였다. 탄소강은 합금 원소에 크롬을 포함되지 않았기 때문에 산화 공정은 필요하지 않았으며, 불필요한 부식을 방지하기 위해 산화시에는 제염액을 흐르게 하지 않았고 또한 환원 공정에서도 간헐적으로 제염액을 흐르게 했다.

〈표 1〉은 제염 결과를 나타내고 있다. 선량 측정 지점은 〈그림 5〉에 표시된 ☆ 위치와 같다.

스테인리스강 부위에 대해서는 계통 구조상 제염액을 순환시키는

〈표 2〉 실제 적용 결과의 개요

구분	적용 수*	제염 계수	제거 방사능량(Bq)	폐기물량	피폭 저감(인 · mSv)
기기 제염 (제거 제염)	18	> 100	10 <sup>9</sup> ~10 <sup>11</sup>	종래의 방법과 평가	데이터 없음
계통 제염	18	10 ~ 40	10 <sup>10</sup> ~10 <sup>12</sup>	비교 : 최대 30% 저감	300 ~ 2,700

(주) \* 2003년 12월 현재

것이 불가능하여 여러 부위의 선량 저감 효과는 낮았지만 그 이외의 부위에 대해서는 0.1mSv/h 정도까지 저감되어 평균적으로 선량은 1/16로 저감되었다.

탄소강 부위에 대해서도 비슷하게 0.1mSv/h 전후까지 선량은 저하되어 평균적으로 선량은 1/7로 저감되었다.

이번 적용 결과의 실제 예에서는 계속적으로 시행된 점검 작업에서의 피폭량이 약 280인 · mSv 저감되었음을 평가되었다.

지금까지 오존 화학 제염의 실제 적용 결과의 개요는 〈표 2〉과 같다. 2000년 6월부터 실제적으로 적용을 개시하여 18기의 기기 제염과 18회의 계통 제염을 실시하였다(2003년 12월 현재).

제염 계수는 폐기 기기에 대한 제염(제거 제염)에서 100 이상, 계통 제염에서는 10~40을 얻고 있다.

제거된 방사선량에 대해서는 제염 대상 범위나 제염 전 방사능의 부착량에 의존하는데, 대개 기기 제염에서는 10<sup>9</sup>~10<sup>11</sup> Bq, 계통 제염에서는 10<sup>10</sup>~10<sup>12</sup> Bq이다.

또한 제염에 의한 방사성 폐기물 발생량에 대해서는 동일한 제염 대

상에 과망간산을 이용한 종래의 화학 제염법을 적용한 경우의 가상적인 폐기물 발생량과 비교 검토해 보면 오존 화학 제염은 종래의 방법과 비교시 최대 약 30%의 폐기물량을 저감시킨 것으로 평가되었다.

지금까지 오존 화학 제염의 적용에 의한 그 이후의 점검과 부품 교체 등의 공사에 있어서 작업 종사자의 피폭은 300~2,700인 · mSv 정도를 저감시킴으로써 피폭 저감에 크게 공헌하였다.

맺음말

오존을 이용한 화학 제염 기술을 개발하여 지금까지 기기 제염이나 계통 제염에 적용함으로써 작업 종사자의 피폭 저감에 효과를 얻게 되었다.

현재는 제염 공정 기간의 현저한 단축과 제염 적용 범위의 확대 등을 목표로 개량화 개발을 추진하고 있다.

앞으로도 이와 같은 제염 방법의 실제 적용을 거듭함으로써 작업 종사자의 피폭 저감에 기여함과 아울러 개량화의 개발과 그의 실제 적용을 목표로 추진할 계획이다.