

Process Analysis on the Decontamination of Internal Surface of UF₆ Cylinder

UF₆ 실린더 내부표면 제염에 관한 공정분석

Kwan Sik Chun¹⁾, Sung Hyun Yoo, Young June Cho, Jang Pyo Hong,
*Wook Jin Han, *Beong Soon Choi, *Pil Sang Kang and *Suk Ju Cho
UENG Co., Ltd., 1047 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon, Korea
*Korea Nuclear Fuel Co., Ltd., 1047 Daedeokdaero, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

전관식¹⁾, 유성현, 조영준, 홍장표, 한옥진*, 최병순*, 강필상*, 조석주*
(주)유이엔지, 대전시 유성구 대덕대로 1047
*한전원자력연료(주), 대전시 유성구 대덕대로 1047

(Received January 20, 2009 / Revised April 03, 2009 / Approved May 06, 2009)

Abstract

To evaluate the efficiency of the decontamination plant for the removal of uranium compounds deposited on the internal surface of UF₆ cylinder for its reuse, two demonstration tests of the plant with different ratio of Na₂CO₃ and H₂O₂ were carried out, and each test had 5 steps. The main chemical form removed by the tests was to be identified as Na₄UO₂(CO₃)₃. More than 50% of uranium was removed by water of the first step, and at the following steps the removal amounts were exponentially decreased. On the other hand, the result shows that the injected amount of Na₂CO₃, compared with that of the removed uranium, was stoichiometrically exceeded. This suggests that the injected amounts of Na₂CO₃, the generation rate of decontaminated waste, and the decontamination steps could be reduced by a process optimization of the plant.

Key words : UF₆ cylinder, uranium, decontamination, sodium carbonate

요 약

핵연료 운반용 실린더의 재사용을 위한 용기세척공장의 제염공정에 대한 성능을 평가하기 위하여 Na₂CO₃ + H₂O₂ 혼합용액의 조합을 약간 달리한 2회의 시험을 실행하였다. 각 시험은 모두 일련의 5 단계에 걸쳐 실시되었다. 우라늄 제염의 주 화학종은 Na₄UO₂(CO₃)₃ 로 식별되었다. 그리고 첫 단계에서의 세척액은 물이었으며, 이 단계에서 50% 이상의 우라늄이 제염되었다. 그 이후로는 단계가 더해 갈수록 우라늄의 제염량은 지수함수적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 화학양론적으로 제거된 우라늄에 비하여 투입된 Na₂CO₃ 의 양은 과다함을 나타내었다. 이러한 결과들에 의하면, 공정최적화를 통하여 Na₂CO₃ 의 투입량 감축, 세척폐액의 감량, 제염단계 축소 등을 꾀할 수 있을 것으로 판단된다.

중심단어 : UF₆ 실린더, 우라늄, 제염, 탄산나트륨

1) Corresponding Author. E-mail : kschun44@hotmail.com

I. 서론

UF₆ 핵연료운반용 실린더를 재사용하기 위해서는 국내 원자력법 및 국제 운반관련 규정에 따라 매 5년마다 사용검사를 받아야 하며, 사용검사를 수행하기 전에 실린더 내부를 세척하여야 한다. 한전원자력연료주식회사에서는 사용검사 역무를 외국에 위탁하여 수행하여 왔으나, 이를 자체적으로 수행하고자 UF₆ 실린더 세척 및 사용검사 시설을 설치하여 2007년 하반기부터 운영하고 있다. 방사성물질로 오염된 금속표면의 세척방법은 화학세척, 물리세척, 전해세척 등 다양하지만[1], 동 공장의 UF₆ 실린더 세척에 채택된 방법은 물과 Na₂CO₃ + H₂O₂ 혼합용액을 사용하는 5 단계의 화학세척이라 하겠다. 각 세척단계별 세척시간에 따라 배출되는 세척폐액 중 우라늄농도를 분석하여 본 공장의 세척공정을 해석하였으며, 또한 UV-VIS 스펙트로미터와 XRD 를 이용하여 세척된 우라늄의 화학종도 규명하였다. 그리고 도출된 결과를 근거로 한 향후의 동 세척공정에 대한 개선방향에 대해서도 개략적으로 살펴보았다.

II. 실험

UF₆ 핵연료운반용 실린더 내부벽면의 세척시험은 3통의 실린더를 동시에 세척할 수 있는 Fig. 1의 공장에서 수행되었다. 동 공장에서의 실린더 세척은 일련의 5단계로 이루어졌으며, 각 단계별 세척시간은 45분이었고, 시험은 2회에 걸쳐 수행되었다. 일차시험에서 Step-1 과 Step-5에서는 20L의 물로만 각각 세척하였고, Step-2, Step-3 와 Step-4 에서는 7wt.% Na₂CO₃ 용액 18L 에 35wt.% H₂O₂ 용액 2L를 가한 총

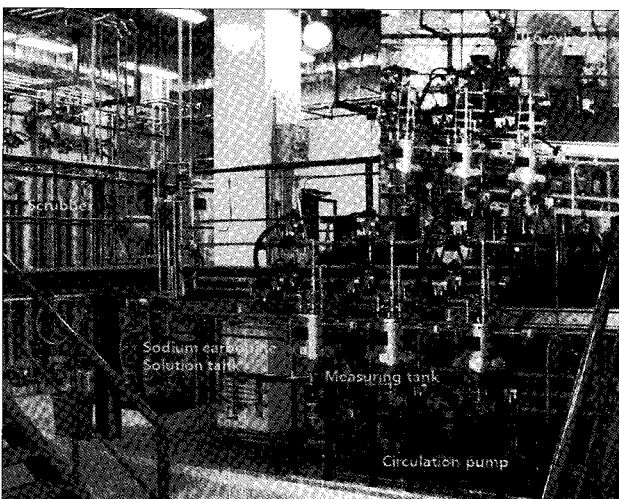


Fig. 1. UF₆ 핵연료운반용 실린더 내벽 세척공장 전경사진

20L 용액으로 세척하였다. 이차시험에서 Step-1, Step-4 와 Step-5에서는 20L의 물로만 각각 세척하였고, Step-2 와 Step-3 에서는 7wt.% Na₂CO₃ 용액 18.5L 에 35wt.% H₂O₂ 용액 1.5L를 가한 총 20L 용액으로 세척하였다. 각 단계별 세척시간에 따라 채취된 세척폐액은 ICP-AES (Model : Ultima-2C, Horiba Jobin Yvon)로 우라늄 농도를 분석하였고, 채취된 일부 폐액은 상등액과 침전물을 구분하여 XRD (Model : D-5000, Siemens) 분석에 사용하였으며, 그 상등액의 일부는 UV-VIS spectrometer (Model : Cary-3E, Varian3)로 분석하는 데도 사용하였다.

III. 결과 및 토의

가. 일차시험

단계별 채취된 폐액 중 상등액의 우라늄 농도를 분석한 결과에 의하면, 일련의 세척 횟수가 증가함에 따라서 농도가 감소하는 경향을 나타내고 있었으며, Step-1을 제외한 나머지 4개의 단계를 연결해 보면 지수 함수적으로 급격히 감소함을 보이고 있다(Fig. 2). 이 그림에서 나타난 선형관계에서 Step-1이 크게 벗어난 낮은 값을 나타내고 있는데, 이는 물로만 세척한 경우로서 실린더 내부 벽면에 부착된 우라늄이 물에 잘 용해되지 않았기 때문에 나타난 현상으로 해석되며, 이 단계에서 용해된 우라늄의 양이 용해된 총 우라늄 양의 50% 정도였다. 따라서 첫 번째 단계에서부터 물이 아닌 Na₂CO₃ + H₂O₂ 용액을 사용하여도 공정상 문제가 없다면 곧바로 이 용액을 가하여 세척할 경우 세척폐액의 총 발생량을 경감시킬 수도 있을 것이라 생각된다.

한편, 용액의 UV-VIS 스펙트럼(Fig. 3)을 살펴보면, 우라늄

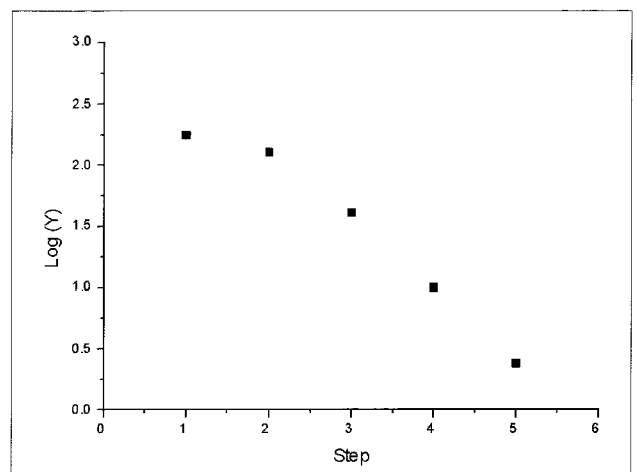


Fig. 2. Exponential values of amounts of uranium removed by the cleaning solution at each step of the first test (Y의 단위 : g)

이 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 이온상태로 용해되는 것으로 식별(435, 448, 467 nm)되었으며, XRD 패턴(Fig. 4)에서는 $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 로 식별되었다. 이는 pH가 7.8이상이고 탄산이온의 농도가 높을 경우 아주 강한 우라닐탄산이온으로 안정화됨을 나타내고 있다[2]. 따라서 본 실린더 내부표면에 부착된 우라늄화합물은 주로 탄산화물로 용해되어 제거되는 것으로 판단된다.

또한 화학 양론적으로 살펴보면, 실제 실린더 내부벽면으로부터 단계별로 용해된 우라늄의 양에 비하여 Na_2CO_3 과 H_2O_2 모두 과다하게 투입되었으며, 제염단계별 실제 필요로 하는 양은 점차 감소되어야 하지만, 동일 양을 투입하는 방식으로 운영되었다. 따라서 각 단계별로 Na_2CO_3 과 H_2O_2 를 필요한 양 만큼만 투입하는 방향으로 공정의 운영을 개선할 필요가 있다고 사료된다.

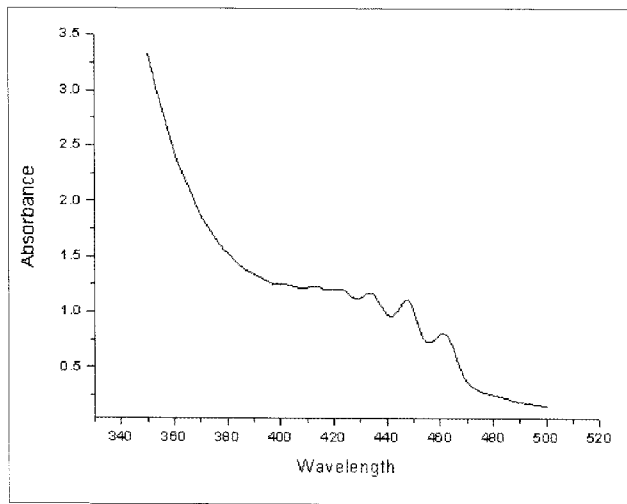


Fig. 3. UV-VIS spectrum of the supernatant in the decontaminated wastes from the first test

나. 이차시험

Step-1의 경우는 세척시간에 따라 세척액 중 우라늄 농도가 지수 함수적으로 증가하고 있지만, 그 다음단계부터는 우라늄 농도가 세척시간 경과와 더불어 큰 변화가 없음을 나타내고 있다(Fig. 5). Step-1에서 초기의 완만한 상승 후 급격한 증가 현상은 내벽에 부착되어 있는 우라늄화합물의 용해 또는 탈착에 필요한 시간 때문으로 생각된다. 따라서 제염공정의 각 단계가 이어져 진행되기 때문에 단계별 세척시간을 45 분으로 하여도 충분할 것으로 판단된다. 또한 Fig. 6 에서 보는 바와 같이, 세척단계가 거듭됨에 따라 우라늄 농도가 급격히 감소하였고, Step-5에서의 우라늄 농도는 Step-1에서의 우라늄 농도에 비하여 약 1/760 정도를 나타내고 있다. 특히, Step-4에서의 우라늄 농도는 Step-5에서의 우라늄 농도의 2 배 정도에 불과함을 보이고 있음은 한 단계를 줄여도 용기 내벽의 우라늄 제거에 별 영향은 없을 것이라 판단된다.

세척액에 의해 제거된 총 우라늄 양(약 0.931kg, Fig. 7 참조)을 근간으로 추정된 용기 내의 우라늄화합물(UF_6 , UF_4 , UO_2F_2 등)은 1.205~내지 1.377kg의 범주에 있을 것으로 예상되는데, 이 값은 용기의 세척전과 후의 무게감량(약 1.4kg)과 거의 일치하고 있다. 이는 용기 내에 부착된 우라늄 화합물의 거의 대부분이 본 제염공정에 의해 제거되었음을 암시해 주고 있다. 그리고 Fig. 6 에서 보는 바와 같이, Step-1은 Step-2 내지 Step-5 의 지수함수적인 감소경향에서 조금 벗어나고 있음을 보여주고 있다. 이는 일차시험(Fig. 2 참조)에서와 마찬가지로 첫 단계의 세척액이 물이기 때문으로 판단된다. 따라서 반듯이 첫 단계에서 물로 세척해야 하는 경우가 아니라면, 물보다 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ 용액을 곧바로 투입하여 세

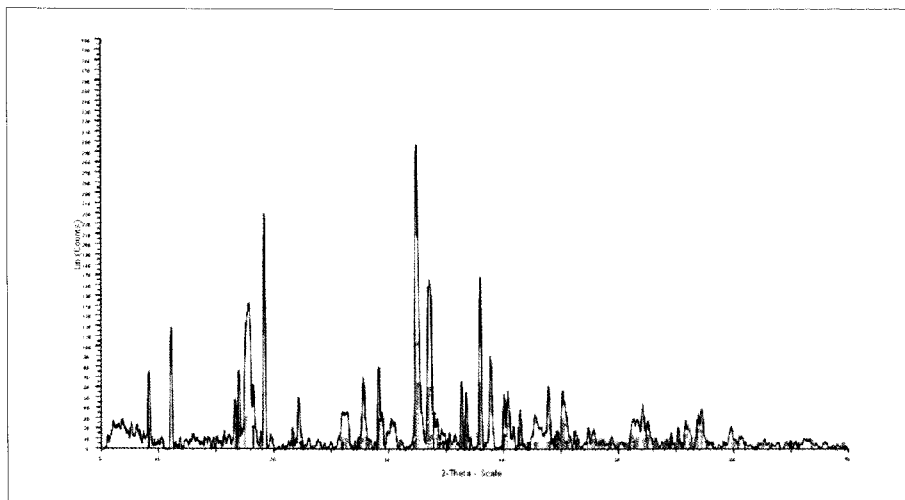


Fig. 4. X-ray diffraction curve of the dried portion of the supernatant in the decontaminated waste from the first test

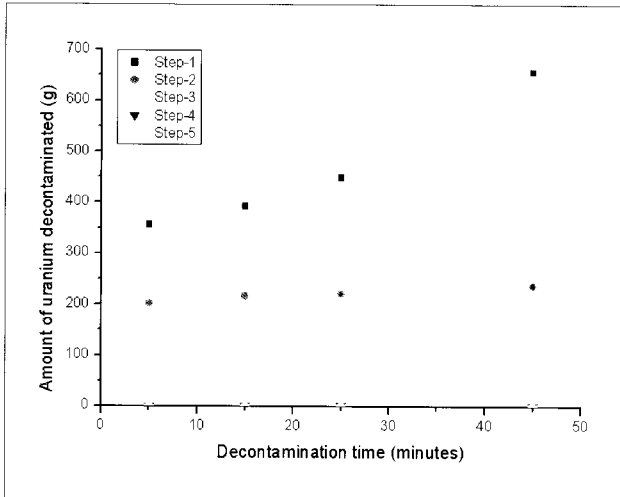


Fig. 5. Variation of the amount of uranium removed as a function of time

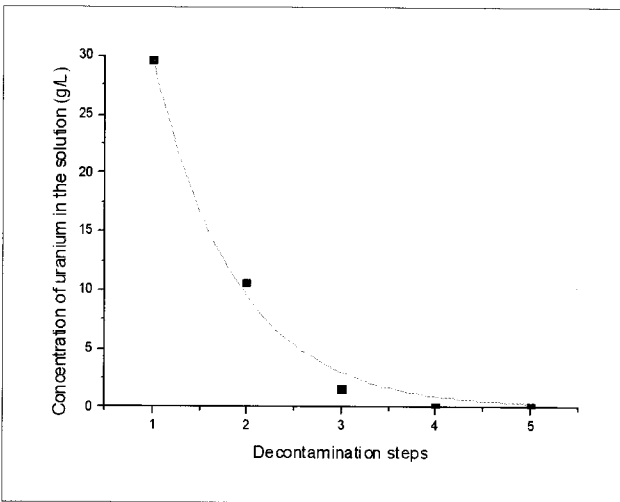


Fig. 6. Uranium concentrations in the decontaminated wastes at each step of the second test

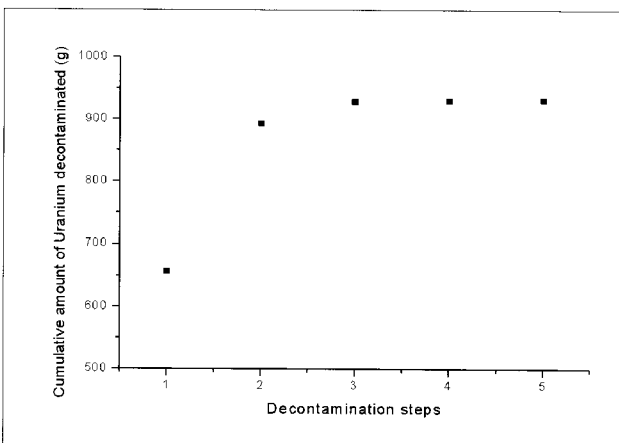
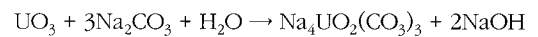
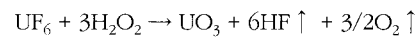


Fig. 7. Cumulative amounts of uranium removed at elevated steps of the decontamination process from the second test

적합이 더 효율적일 수도 있을 것이라 생각된다.

한편, 용액의 UV-VIS 스펙트럼과 XRD 패턴에 나타난 결과는 우라늄의 화학종이 $UO_2(CO_3)_4^{4-}$ 으로 식별되어 일차시험 결과(Fig. 3)와 일치함을 나타내었다. 그리고 Step-2에서의 침전물을 XRD로 분석한 결과에 의하면, $Na_4UO_2(CO_3)_3$, UO_2F_2 , NaF 등이 공존하고 있어 세척 전 실린더 내에 존재하는 우라늄이 불화물이었음을 뒷받침해 주고 있으며, 화학 양론적으로 보아 실제 제거된 총 우라늄 양에 비하여 Na_2CO_3 가 적게 첨가되었기 때문에 일부 불화물이 용해되지 않은 상태로 벽면으로부터 제거되었을 수도 있음을 암시해 준다. 따라서 각 실린더의 오염도에 맞게 Na_2CO_3 의 양을 조절할 수만 있다면, 이의 첨가량도 단계별로 조정함으로써 Na_2CO_3 의 첨가량도 줄이고 세척액의 양도 줄일 수 있을 것으로 생각된다.

일차와 이차의 시험에서 식별된 화학종을 바탕으로 한 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있을 것이다.



위의 반응식에 의거하여 화학 양론적으로 살펴보면, UF_6 가 실린더 내벽에 부착되어 있다고 가정할 경우 Step-2와 3에 투입된 Na_2CO_3 용액의 양은 실린더 내부로부터 제거된 각 단계별 우라늄 양에 비하여 35%정도 적게 그리고 4배 정도 과다하게 각각 투입되었으며, H_2O_2 는 14% 정도 적게 그리고 7배 정도 과다하게 각각 투입되었다. 그러나 실제로 제거된 우라늄의 총량에 비하여 투입된 Na_2CO_3 의 총량은 1/3 정도 그리고 H_2O_2 의 총량은 1/2 정도 밖에 되지 않았는데, 이는 제거된 총 우라늄 양의 70% 정도가 첫 단계인 물에 의해 제거되었기 때문이라 생각된다. 따라서 각 단계별 Na_2CO_3 와 H_2O_2 의 소요량만큼 첨가하는 방향으로 제염공정의 운영을 최적화 할 필요가 있을 것으로 생각된다.

VI. 결 론

$Na_2CO_3 + H_2O_2$ 세척액으로 UF_6 실린더 내부에 부착된 우라늄을 5단계 공정으로 충분히 제거시킬 수 있음을 확인하였으며, 단계별 제염시간도 45분으로 충분함을 확인하였다. 그리고 첫 단계인 물로만 세척하여도 실린더 내부의 우라늄 양의 50% 이상은 제거될 수 있을 것이라 판단된다.

현 5단계의 제염공정 중 첫 단계인 물로 세척하는 공정을 생략하고, 곧바로 $Na_2CO_3 + H_2O_2$ 용액을 투입하여도 문제가 없다면, 세척액뿐만 아니라 생성되는 폐액의 양도 감축시킬 수 있을 것이다. 그리고 이 세척액의 농도도 각 단계별로 필요량만큼 투입하는 방향으로 공정을 개선하는 것도 바람직

할 것으로 판단된다.

현 5단계 공정을 4단계로의 공정 축소와 현 공정의 Na_2CO_3 + H_2O_2 일정량 투여를 각 단계별로 필요한 양 만큼 투여하는 방향으로의 개선에 따른 기술적 타당성 및 이의 최적 운전조건을 도출하기 위한 연구가 필요할 것이다.

참고문헌

- [1] 양영미, 최왕규, 오원진, 유승근, 우라늄화합물로 오염된 금속폐기물의 전해제염, 한국방사성폐기물학회지, Vol.1, No.1, p.11 (2003).
- [2] J. Zachara et al., "A site-Wide Perspective on Uranium Geochemistry at the Hanford Site", PNNL-17031 (2007).