2002 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

우라늄변환시설의 제염을 위한 우라늄 화합물의 용해 특성

Dissolution characteristics of uranium compounds for decontamination of uranium conversion facility

최 왕규, 오 원진
이 성열*, 유 승곤

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150
충남대학교 화학공학과
대전광역시 유성구 궁동 220

요 약

우라늄 변환시설의 다양한 금속성 공정장치 및 배관 등의 재활용 또는 자체처분을 위한 내부표면 제염기술로 기존의 제염기술을 개선하거나 제염 성능이 개량된 제염기술의 개발을 위해서 이산화우라늄 분말의 용해실험 및 우라늄 변환시설에서 직접 인출한 오염시편을 사용하여 기존의 화학제염 기술을 기반으로 하는 몇 가지 제염공정에 대한 제염 성능 평가를 수행하여 기존의 제염공정을 제염 성능 및 이차폐기물 처리 관점에서 유리한 제염 기술로 개선하였다. 무기산 제염제에 저농도의 H_2O_2를 첨가함에 의해서 우라늄 화합물의 용해 성능을 훨씬 향상시킬 수 있음으로써 이제까지 사용해왔던 무기산 제염제와 비교해서 저농도 및 저온조건에서 월등한 제염 성능을 나타내었다. 이차폐기물 발생량도 기존의 제염법에 비해 1/10 이하로 감소시킬 수 있었다. 우라늄 변환시설로부터 인출한 우라늄 오염시편에 대한 제염 실증시험을 과산화수소가 포함되어 있는 질산 및 황산 용액 내에서 수행한 결과, 30분간의 제염으로 환경 방출이 가능한 수준까지 오염된 시편의 제염이 가능함을 알 수 있었다.

Abstract

The performance tests for several conventional chemical decontamination processes were carried out to develop improved decontamination process applicable to an internal surface of metallic process equipments and piping in

uranium conversion facility for recycle and reuse through dissolution of UO2 powder and the decontamination demonstration using uranium contaminated specimen derived from uranium conversion facility. Dissolution rate of UO2 powder can be more enhanced by addition of H2O2 even in the condition of low concentration of reagent and low temperature. Under the improved decontamination condition with low concentration of chemical reagent and low temperature, uranium contaminated specimen derived from uranium conversion facility can be decontaminated to such a degree that it is possible to environmental release by decontaminating for 30 minutes.

1.서 론

최근 들어 원자로 및 비 원자로를 포함하는 원자력 시설의 제염해체 사업은 전 세계적으로 원자력 시설의 건설에 비해 더 경쟁력 있는 원자력 산업으로 대두되고 있다. 이러한 추세로 인해 미국, 영국, 프랑스 등 해외 여러 나라에서 이와 관련된 연구 개발 및 사업 적용 연구가 활발히 수행 중에 있다. 특히 핵연료주기 시설의 제염 해체 사업의 시장 규모는 단기적으로나 장기적인 관점에서 발전로의 제염 해체 시장 규모와 비교해서 훨씬 크다고 볼 수 있다. 세계 각국에서 현재 계획되어 있거나, 진행 중이거나, 완전히 종료된 핵연료주기 시설의 제염 해체 프로젝트 현황을 살펴보면, 약 190 개소에 달하는 핵주기 시설이 가동 중지된 것으로 보고되고 있다. 이러한 핵연료주기 시설은 우라늄 변환시설, 우라늄 농축시설, 핵연료 제조 시설, 재처리 시설, 관련 폐기물 처리 및 저장 시설, 핵연료 저장 시설 및 이를 지원하는 부대 시설과 관련 연구시설 등 다양한 특성을 지니고 있다.

국내의 경우 가동 중지 된 핵연료주기시설의 하나로 현재 한국원자력연구소 내에 우라늄 변환시설이 있으며, 이 시설은 환경복원 사업을 통해 대부분 금속성 내부 설비는 완전 해체 철거하고 건물은 재사용 할 예정으로 있다. 따라서 현재 당면하고 있는 우라늄 변환시설의 환경복원사업과 관련하여 변환시설 내에 존재하는 공정 장치들의 안전한 해체 및 폐기물 관리를 위한 기술개발이 요구되고 있다. 변환시설 내부 주요 공정별 설비는 Table 1에 수록하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 우라늄 변환시설의 다양한 공정장치 표면은 우라늄 함유 분말 (U_3O_8, UO_2 및 U 산화물)과 같은 입자성 오염과 uranyl nitrate 및 유기물 (TBP, dodecane 등)과 같은 액상 오염이 존재하고, 오염표면을 구성하는 금속성 부품으로 스테인레스강재 배관류, 스테인레스강 및 인코넬로 이루어진 반응기 및 저장조와 기타 기기, 공구류 및 펌프류 등으로 이루어져 있으며, 해체 시 방대한 양의 우라늄 함유 금속성 고체 폐기물이 발생하여 이의 효과적인 관리방안이 요구된다. 따라서 우라늄 변환시설의 해체 시

작업자의 안전성 확보와 발생되는 방사성 폐기물량의 저감을 위해서는 각각의 공정별 오염 특성을 고려한 제염 기술의 적용이 요구된다.

Table 1 Main process equipments in uranium conversion facility

	주요 공정		공정 조건	주요 설비
ADU 공정	정광 (U_3O_8) 용해	용해	160kg/batch, 80℃	용해조
		성숙	95℃, 3 4 시간	성숙조
	여과		UN 용액, Precoater	드럼회전여과기 3조
	용매추출		UN 용액, 질산, TBP(40%), 60℃	맥동탑 4조
	침전/배소/환원	침전	UN 용액, NH_3, ADU, 70 80℃	침전조, 여과기
		배소/환원	ADU, UO_3, UO_2, 40kg-U/hr, 400 650℃	Rotary Kiln 2조
	불화수소화		UO_2, HF, UF_4, 550℃	Rotary Kiln
	폐기물처리		NO_X, NH_3NO_3, NaOH, $Ca(OH)_2$	Scrubber, 저장조
AUC 공정	증발농축/침전여과		UN 용액,NH_3, CO_2, AUC, 80℃	농축조, 침전조, 여과기 2조
	배소/환원/안정화		AUC, UO_3, UO_2, H_2, N_2, 550 650℃	FBR 2조,혼합기 2조
	액체 처리		AUC 여액, NH_3, 80 90℃	반응기, 저장조

본 우라늄 변환시설 내부 오염표면에 적용할 수 있는 기본적인 제염 기술로는 고농도 및 저농도 유무기산 화학제염제를 사용하는 화학제염기술, 세척, 연마 및 고압분사 등을 포함하는 기계적 제염기술과 전해연마, paste, gel 제염, strippable coating 등 기타 여러 기술이 존재한다. 본 연구에서는 이들 기술 중 변환시설의 해체 전 및 후 공정 계통의 탱크류, 배관류, 펌프류 등에 현장 적용이 가능한 기술로 화학제염 기술을 선정하여 이 기술의 성능을 평가하고 공정 적용 타당성을 조사하였다. 화학적 제염 제염기술로는 우라늄에 대하여 강한 착물을 형성한다고 알려져 있는 EDTA, HEDTA, DTPA 등의 착화제를 사용하는 제염, 강산과 약산 제염, 산염과 알칼리염 제염 및 산화/환원제를 교대로 사용하는 제염 등이 이용되고 있다.

화학제염제를 1 wt% 이상의 고농도로 사용하는 고농도 화학제염은 금속표면 특히 스테인레스강 배관 계통 표면의 제염에 효과적으로 알려지고 있으며, 50 70℃ 이상의 온도로 적용된다. 그러나 고농도 화학제를 사용하는 이유로 이차폐기물 발생량이 다소 큰 단점이 있다. 일례로, 재처리 공장의 계통 및 부품제염에 효과적인 것으로 알려진 고농도 화학제염 용액의 조성은 10 wt% 질산 용액, 5 wt% 질산과 3.3 wt% 옥살산 혼합 용액, 5 wt% NaOH 용액 및 5 wt% NaOH와 2 wt% tartaric acid 혼합 용액으로 알려지고 있다. 무기산을 단독으로 사용하거나 무기산과 유기산을 혼합하는 제염공정 외에도 우라늄 농축공장의 우라늄 화합물 및 actinides로

오염된 금속부품의 재활용을 위한 목적으로 미국 Bobcock & Wilcox Co.에서는 유기산과 산화제를 함께 사용하는 EDTA/Carbonate/Peroxide 제염공정을 확립하였으며, pilot plant 실증을 통해 제염공정 자체 및 이차폐기물 감소를 위한 제염제 재생에 의한 재활용 공정을 실증한 바 있다.

반면에 1 wt% 이하의 화학제염제를 사용하는 저농도 화학제염은 제염 될 부품의 손상 없이 제염할 경우 주로 사용되며, 제염 계수는 그다지 크지 않고 원하는 제염계수를 얻기 위해서는 비교적 장기간 동안의 제염시간 필요한 것으로 보고되고 있다. 저농도 화학제염제의 성분은 고농도 화학제염제와 동일하나 비교적 낮은 농도로 사용하기 때문에 이차폐기물 발생량이 적으며 제염 시 발생하는 이차 폐액은 이온교환수지 등으로 용이하게 처리가 가능한 장점을 지니고 있다.

본 연구에서는 우라늄 함유 분말과 같은 입자성 오염 및 uranyl nitrate와 같은 액상 오염이 존재하는 우라늄 변환시설의 다양한 금속성 공정장치 및 배관 등의 재활용 또는 자체처분을 위한 내부표면 제염기술로 기존의 제염기술을 개선하거나 제염 성능이 개량된 제염기술의 개발을 목표로 이산화우라늄 분말의 용해실험 및 우라늄 변환시설에서 직접 인출한 오염시편을 사용하여 기존의 화학제염 기술을 기반으로 하는 몇 가지 제염공정에 대한 제염 성능 평가를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 우라늄 변환시설 오염 특성 조사

우라늄 변환시설의 오염표면에 적용할 수 있는 적절한 화학제염기술 개발을 위하여 시설 공정 계통의 표면 오염 특성을 파악하였다. 이를 위해 우라늄 변환시설 내부 오염 계통 시료를 인출하여 방사능 측정 및 표면 분석이 가능하도록 시편을 제작하였으며 XPS에 의한 표면 오염 화학종의 분석과 표면 오염도 측정 장비(CONTAMAT FHT-111M, Eberline)를 이용한 β+γ 방사능을 측정하여 변환 시설 설비 내부 표면의 오염 특성을 조사 하였다.

2-2. UO_2 입자의 용해

우라늄 변환시설 내부 표면은 이미 언급한 바와 같이 AUC, ADU 및 UO_2 등의 우라늄 입자와 uranyl nitrate 및 TBP 등 유기물이 오염되어 있다고 예측되어 진다. 이들 중 오염 대상물로 UO_2를 선정하여 제염공정의 성능을 UO_2 입자의 용해 성능을 통해 살펴보고자 하였다. 본 실험에서는 무기산 제염공정으로 질산 및 황산을 사용하는 제염공정과 유기산 제염공정으로 EDTA를 사용하는 화학제염공정을 선정하여 이들 각각의 공정들에 대한 공정변수들이 UO_2 입자의 용해에 미치는 영향을 조사함과 아울러 이들 용액 내에 산화제로 H_2O_2가 첨가되었을 때의 영향도 함께 고찰하였다.

2-2-1. 질산 용액에서 UO_2 입자의 용해

질산의 농도와 온도에 따른 UO_2 입자의 용해 특성을 조사하였다. 또한, 질산 용액 속에 첨가하는 H_2O_2의 농도에 따른 UO_2 입자의 용해 거동을 조사하였다. 이를 위해 200 ml의 용액이 담긴 교반되는 유리반응기 내에 원하는 온도에 도달하면 0.1~0.25g의 UO_2 입자를 투입하여 용해 실험을 수행하였다. 용해반응 중 UO_2 입자의 용해거동을 조사하기 위해 일정 시간 간격으로 시료를 0.2 μm 주사기 필터를 통해 채취하였다. 채취 시료의 용액 중 우라늄 농도는 Arsenazo III를 발색제로 사용하여 UV 분광기 (CE 2021, Cecil Instruments, England)에 의해 측정하였다.

2-2-2. 황산 용액에서 UO_2 입자의 용해

HNO_3/H_2O_2계와 유사하게 0.1 M의 황산 용액에서 H_2O_2 존재 여부와 온도 변화에 따른 UO_2 입자의 용해 특성을 조사하였다.

2-2-3. EDTA/Na_2CO_3 용액에서 UO_2 입자의 용해

EDTA/Na_2CO_3 용액의 온도는 50℃로 고정하고 pH 7에서 H_2O_2를 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우 농도 변화에 따른 UO_2 입자의 용해 특성을 조사하였다.

2-3. 변환시설 인출시편을 사용한 제염 실증 실험

우라늄 변환시설로부터 우라늄 화합물로 오염된 시편을 인출하여 제염 실증 시험에 사용하기 위해 적절한 크기 (약 15x20 mm)로 제작한 후 70 ml의 제염 용액이 담긴 유리 반응기 내에 투입하여 원하는 제염 조건에서 제염 성능 실험을 수행하였다. 제염 시험 중 용해되어 나오는 우라늄 이온의 정량 및 제염 전 후 표면 방사능 측정을 통해서 제염 성능을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 우라늄 변환시설 표면 오염특성

시편 표면의 오염도를 측정한 결과를 Table 2에 수록하였다. 시편의 표면을 육안으로 볼 때 입자가 다량으로 부착되어 있는 부분의 표면 오염도가 훨씬 높게 측정되었으며, 용해조 등에서 인출한 시편은 거의 오염이 되지 않은 것으로 나타났고, 추출탑에서 인출한 시편의 경우에서는 내부 표면보다 설비의 외부 표면이 오히려 오염되어 있음을 확인 할 수 있었다. 용해조 및 용매추출 공정 부위를 제외한 모든 설비의 표면에는 입자성 우라늄 화합물(UO_2, AUC 및 ADU)이 부착되어 있음을 확인하였고, 그 양은 제염 용액을 사용하여 완전히 용해되었다고 생각되는 30분간의 용해 후 용액 중 우라늄 농도 분석을 통해 정량 하였다. 시편에 부착된 총 우라늄 양은 표면 오염도 (β+ γ)의 크기와 비례함을 보여주었다.또한 XPS 분석 결과 우라늄 변환시설 내부 건물 표면 및 설비 표면은 UN(UO_2^{2+}),유기물(TBP, dodecane), UO_2 및 U 산화물(UO_3, UO_{2+X})등의 오염물로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

Table 2 β+γ radioactivity of specimen derived from uranium conversion facility

시편 부위	시편 번호	베타 + 감마(Bq)	
		내부	외부
용 해 조	1	ND	ND
	2	ND	ND
여 과 기	1	156	55
	2	ND	3.4
추 출 탑	1	ND	57
	2	5.7	104
AUC 침전조 시료 채취 배관	1	188	ND
	2	243	2.4
ADU Slurry Mixer Blade	1	12	21.5
	2	9.9	22
FBR 하단 UO_2 분말 이송 배관	1	15	6.2
	2	7.5	11.4

ND: not detected.

3-2. UO_2 입자의 용해 특성

3-2-1. 질산 용액에서 UO_2 입자의 용해

질산 제염용액 내에서 질산의 농도 및 온도변화에 따른 UO_2 입자의 용해거동을 Fig. 1에 수록하였다.

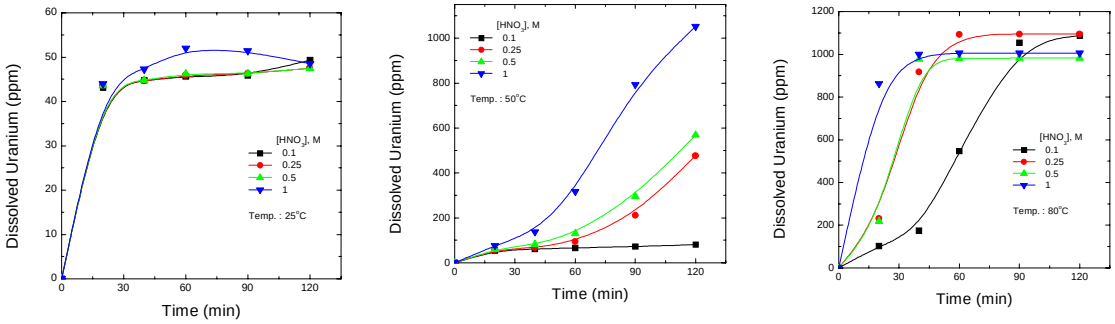

Fig. 1. Dissolution behavior of UO_2 powder in nitric acid solutions.

질산 용액의 온도 및 농도가 증가할수록 입자의 용해 속도는 증가하는 경향을 보여주고 있다. 질산 용액이 25℃일 경우 질산의 농도를 0.1 M에서 1 M까지 변화시

키더라도 농도와는 거의 무관하게 2시간에 약 4 5% 만이 용해되고 그 이상은 용해되지 않았다. 그러나 온도가 증가함에 따라 입자의 용해속도는 지수함수적으로 증가하여 용액의 온도가 80℃에서는 0.1M의 저농도 질산용액 내에서도 2시간 이내에 완전 용해되는 현상을 보였다. 따라서 질산 용액만으로 우라늄 화합물로 오염된 표면을 효과적으로 제염하기 위해서는 50℃이상의 조건에서 비교적 고농도의 질산 용액이 요구된다.

용해 특성을 개선할 목적으로 질산 용액에 산화제를 첨가하여 이때의 영향을 조사하였다. 산화제로 H_2O_2를 첨가하였을때의 UO_2 입자의 용해 거동과 질산 용액만을 사용하였을 경우를 비교하여 Fig. 2에 수록하였다.

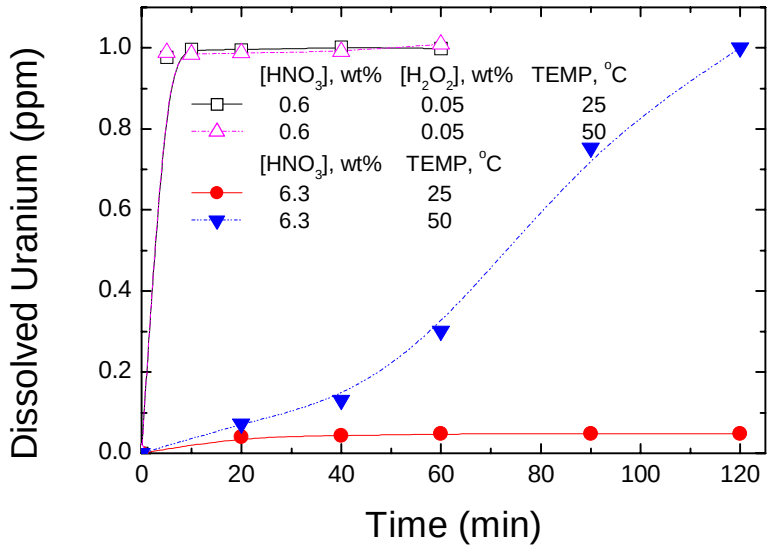

Fig. 2. Comparison of UO_2 dissolution behavior in nitric acid solution with that in nitric acid solution containing H_2O_2.

질산 용액 내에서의 UO_2 입자의 용해속도에 비해서 H_2O_2 가 첨가된 질산 용액에서 훨씬 증가된 용해속도를 보여주고 있다. 특히 질산의 농도가 10배 이상 낮고 용액의 온도가 훨씬 낮아지더라도 온도 및 농도에 관계없이 순식간에 용해가 발생하는 현상을 보여주었다. 따라서 본 결과는 기존의 질산만을 사용하는 제염법에 비하여 짧은 시간 내에 우라늄 화합물로 오염된 대상물을 환경방출 수준으로 제염하면서도 이차폐기물의 양을 10배 이상 감소시킬 수 있고 발생되는 이차 폐액도 이온교환수지 등으로 용이하게 처리할 수 있다.

저온의 저농도 질산 용액이라 할지라도 H_2O_2 가 첨가되면 반응식 (1)에 따라 Fig.

2의 결과처럼 용해속도가 훨씬 증가되지만 첨가된 H_2O_2 농도가 높아지면 반응식 (2)에 따라 침전이 생겨 표면으로 재 침적될 수 있으므로 제염에는 효과적이지 않을 수도 있음을 확인하였다 (Fig. 3).

$$UO_2 + H_2O_2 + 2H^+ = UO_2^{2+} + 2H_2O \quad (1)$$

$$UO_2^{2+} + H_2O_2 + nH_2O = UO_4 \quad nH_2O \downarrow + 2H^+ \quad (2)$$

한편, H_2O_2 농도에 따른 우라늄 이온이 침전되는 반응 관계는 좀 더 연구가 필요한 것으로 보인다.

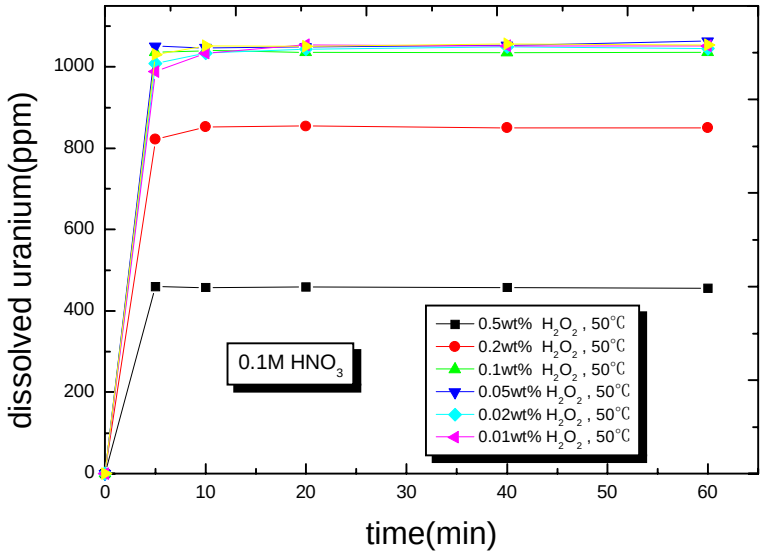

Fig. 3. UO_2 dissolution behavior in 0.1 M nitric acid solution with variation of H_2O_2 concentration.

3-2-2. 황산 용액에서 UO_2 입자의 용해거동

질산 용액에서 UO_2 입자의 용해거동을 조사한 것과 마찬가지로 0.05 wt% H_2O_2가 첨가된 0.1 M 황산 용액에서 온도의 변화에 따른 UO_2 입자의 용해거동을 H_2O_2를 첨가하지 않은 용액에서의 용해거동과 비교하여 Fig. 4에 수록하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 저농도 황산에서 역시 질산 용액에서와 마찬가지로 H_2O_2 존재 여부에 따라 UO_2 입자의 용해거동이 큰 차이를 보였다. 반응 온도가 80℃로 비교적 높은 경우일지라도 용액 내에 H_2O_2를 첨가하지 않았을 경우에는 용해가 거의 이루어지지 않았지만 H_2O_2를 첨가했을 경우엔 25℃의 저온에서도 입자의 용해가 반응 초기의 5~10분 이내에 모두 이루어졌다. 이로부터 H_2SO_4/H_2O_2계 역시 HNO_3/H_2O_2

계 와 비슷한 제염 능력을 갖추고 있으리라 짐작할 수 있다.

3-2-3. EDTA/Na_2CO_3/H_2O_2 계

EDTA/Na_2CO_3 용액에서 H_2O_2를 첨가하지 않은 경우 UO_2 입자는 거의 용해되지 않으나 H_2O_2 첨가되면 용해가 매우 활발하게 일어남을 알 수 있다(Fig. 7). 또한 H_2O_2 농도에 따라 UO_2 입자에 대한 제염 능력의 차이를 보인다. H_2O_2의 낮은 농도(0.05~0.01wt%)에는 높은 농도(0.1wt%)에 비해 제염 효과가 좋아짐을 확인할 수 있다. 낮은 농도에서는 40분 이내에 제염 효과를 볼 수 있었다.

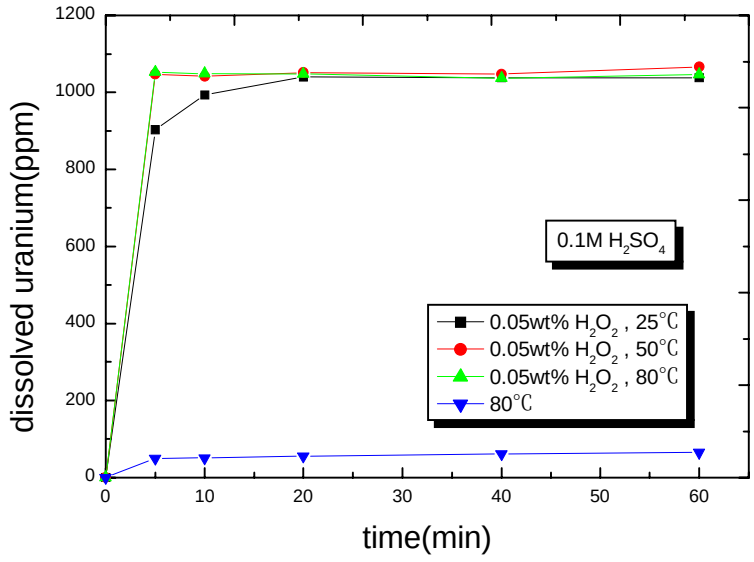

Fig. 4. Comparison of UO_2 dissolution behavior in sulfuric acid solution with that in sulfuric acid solution containing H_2O_2.

3-3. 변환시설 인출시편을 사용한 제염 실증 실험

우라늄 변환시설로부터 인출한 우라늄 오염시편에 대한 제염 실증시험을 과산화수소가 포함되어 있는 질산 및 황산 용액 내에서 수행하였다. 이 결과로부터 30분간의 제염으로 환경 방출이 가능한 수준까지 오염된 시편의 제염이 가능함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 실험에서는 기존의 무기산 제염공정 및 유기산/중성염/산화제 사용 복합 제염기술을 제염제 조성의 단순화 및 이차 폐기물 처리 관점에서 유리한 제염 기술로

좀더 개선하였다. 무기산 제염제에 저농도의 H_2O_2를 첨가함에 의해서 우라늄 화합물의 용해 성능을 훨씬 향상시킬 수 있음으로써 이제까지 사용해왔던 무기산 제염제와 비교해서 저농도 및 저온조건에서 월등한 제염 성능을 나타내었다. 이차폐기물 발생량도 기존의 제염법에 비해 1/10 이하로 감소시킬 수 있었다. 우라늄 변환시설로부터 인출한 우라늄 오염시편에 대한 제염 실증시험을 과산화수소가 포함되어 있는 질산 및 황산 용액 내에서 수행한 결과, 30분간의 제염으로 환경 방출이 가능한 수준까지 오염된 시편의 제염이 가능함을 알 수 있었다.

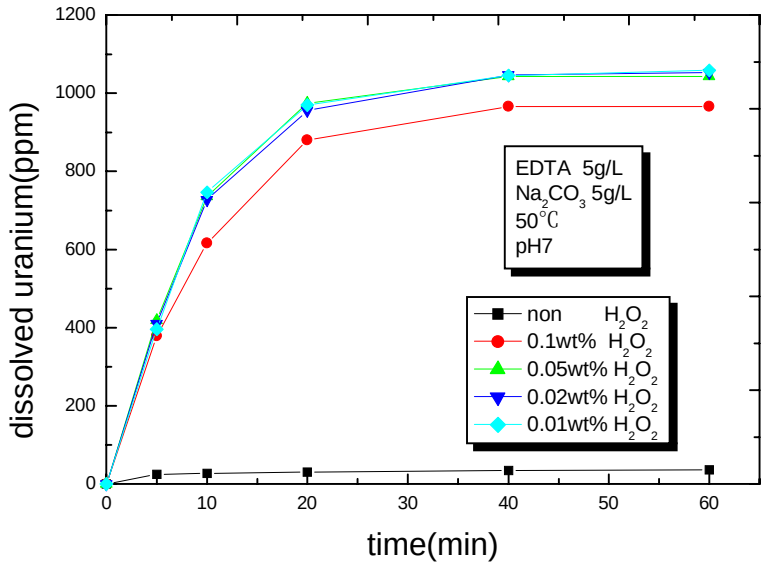

Fig. 5. Effect of H_2O_2 concentration on the dissolution of UO_2 powder.