# 원전해체 계통제염 공정 특성 분석

김학수\*, 이두호, 김덕기 한수원㈜중앙연구원, 대전광역시 유성구 유성대로 1312번길 70 \*hskim0071@khnp.co.kr

#### 1. 서론

일반적으로 제염이란 방사성물질로 오염된 각종 계통 및 구성품, 부지를 물리적·화학적 방법으로 제거하는 것을 말하며, 원자력발전소에서는 일차계통 주요설비와 배관, 펌프, 탱크류, 그리고 콘크리트 및 토양 등 방사성물질에 오염된 시설과 부지를 제염대상으로 한다. 특히 원자력발전소 해체 시 제염은 운영 중 제염과 다르게 모재의 손상도 일부허용하면서 가능한 한 많은 양의 방사성 물질을 제거하여 해체작업 시 작업자 피폭저감을 목적으로한다. 본 논문은 원전해체 작업전에 수행되는 계통제염 사례를 통하여 계통제염 공정별 주요 특성 및운전결과에 대하여 살펴보았다.

#### 2. 본론

## 2.1 계통제염 공정 및 적용 사례

경수로형 원전 일차계통내 주요 구조물 표면에 형성되는 산화막 층은 철, 니켈과 크롬 등의 금속 산화물로 구성되어 있다. 철과 니켈은 환원적 방법으 로, 크롬은 산화적 방법으로 용해가 가능하다. 따라 서 구조물 표면의 산화막 층을 효과적으로 제거하 기 위해 계통제염에서는 산화 및 환원공정을 순차적 으로 적용하는 것이 필요하다. 상용원전 해체과정에 서 실제 적용된 대표적인 계통제염 공정으로는 CORD (Chemical Oxidation Reduction Decontamination, 프랑스)공정, DfD (Decontamination for Decommissioning, 미국)공정 및 ASDOC\_D(Advanced System Decontamination by Oxidizing Chemistry, 독 일)공정이 있다. CORD 공정은 과망간산을 활용한 산화공정과 옥살산을 활용한 환원/제염(용해) 공정 등으로 구성되며, DfD 공정은 과망간산칼륨과 옥살 산을 기본으로 하고 불화붕산을 활용하여 모재 금 속과 산화막 층을 효과적으로 제거하도록 고안되었 다. ASDOC D 공정 또한 과망간산과 옥살산을 기 본으로 하나 pH 조절제로 황산을 사용한다. CORD 공정은 Connecticut Yankee(CY) NPP 및 Stade NPP(SD)에, DfD 공정은 Maine Yankee(MY)/Big

Rock Point(BRP) NPP 및 Jose Cabrera(JC) NPP)에 성공적으로 적용되었으며, ASDOC\_D 공정은 Biblis A NPP(독일)의 Volume Control System에서 기술실증을 통해 Biblis A&B NPPs 계통제염에 적용하고 있다.

#### 2.2 계통제염 공정별 특성 및 사례 분석

○ 계통제염 공정별 특성

AREVA社에서 개발한 CORD 공정은 4 단계별로 구별할 수 있으며 단계별 주요반응은 다음과 같다.

- 산화단계 : 산화제인 과망간산을 200ppm 정도 주입, 반응온도는 약 87.7℃, 과망간산에 의해 3 가의 크롬이 6가의 크롬으로 산화
- 환원단계 : 잔존 과망간산과 화학양론적으로 동일한 양의 옥살산 주입, 7가의 망간이 4가의 망간으로 환원, 환원된 망간은 MnO<sub>2</sub> 형태로 침전
- 제염단계: 과량의 옥살산 첨가, 마그네타이트를 환원분해, 2가 철이온과 킬레이트 화합물 형성, 계통수를 양이온교환수지를 통과시켜 방사성핵종 과 금속이온 제거, 옥살산이 재생
- 분해/정화단계 : 잔류 옥살산은 과산화수소와 UV 에 의해 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 분해제거

아래 Fig. 1은 CORD 공정의 기본원리를 보여주고 있다.

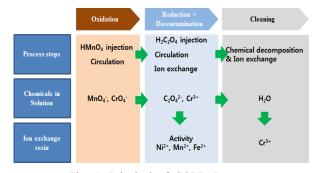


Fig. 1. Principal of CORD Process.

EPRI에서 개발한 DfD 공정은 3 단계로 구분할 수 있으며 각 공정별 주요 반응은 다음과 같다.

- 공정 전반에 걸쳐 pH 2를 유지할 수 있도록 불화붕산을 10 mM(0.0088%) 정도 첨가
- 산화단계 : 200 ppm 정도의 과망간산칼륨 주입,

반응온도는 약 93.3°C, MnO<sub>2</sub>로 전환될 때까지 계속 순환, 이온교환수지 운전하지 않음

• 환원단계 : 잉여의 과망간산칼륨을 분해할 수 있을 만큼의 옥살산 주입, 양이온교환수지를 통과 시켜 방사성핵종과 금속이온 제거

ASDOC\_D 공정은 CORD공정과 유사하나 산화/ 환원제의 농도가 낮아 oxalic complex 침전이 거 의 없고 CO<sub>2</sub> 발생량도 작다고 알려져 있다. Table 1은 계통제염공정별 주요 특성을 요약한 것이다.

Table 1. System Decontamination Process Comparison

Phase	CORD	DfD	ASDOC_D
Oxidation	200 ppm (HMnO <sub>4</sub> )	$\begin{array}{c} 200 \;\; ppm \\ (KMnO_4) \end{array}$	50 ppm (HMnO <sub>4</sub> )
Reduction & Decon. (H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	2,000 ppm	equivalent to the residual KMnO <sub>4</sub>	100 ppm
HBF <sub>4</sub>	-	10 mM	-
pH-adjustment	-	-	500 ppm

Table 2. Operation Conditions for System Decontamination

구분 -	발전소			
	MY NPP	CY NPP	JC NPP	
<del>적용공</del> 정	DfD	CORD	DfD	
제염범위	RCS/PZR/ CVCS/RHR (RV/SG제외)	RCS/PZR/ CVCS/RHR (RV제외)	RCS/PZR/ CVCS/RHR	
순환유량 구동력	Vendor's Pump	RHR Pump	RCP	
순환유량(gpm)	300/650	1,800	NA	
정화 <del>용</del> 탈염탑	Vendor's equip.	CVCS+SFP Bed	Vendor's equip.	
정화유량(gpm)	250/350	140	NA	
제염온도/압력	195±10°F/-	195±10°F/-	200°F/430psig	
온도제어	Vendor's equip.	PZR Hx	RCP/RHR, RHR Hx	
압력제어	-		PZR N <sub>2</sub> Purge	
RCP seal 보호	격리	격리	별도 증류수 공급	
충전펌프	우회	우회	우회	

#### ○ 원전해체 계통제염 운전 결과

계통제염은 제염대상(범위), 순환 및 정화유량, 발전소 계통/장비 활용 등에 따라 다양한 운전조건에서 수행될 수 있으며 그 결과도 다양하다. Table 2는 CORD 공정을 적용한 Connecticut Yankee NPP와 DfD 공정을 적용한 Maine Yankee 및 Jose Cabrera NPP의 계통제염 운전방법을 보여주고 있으

며 Table 3에는 이러한 운전방법에 따른 계통제염의 결과를 보여주고 있다. Table 3에서 보듯이 원자로용 기의 제염대상 포함여부에 따라 방사능제거량에 큰 차이를 보임을 알 수 있으며 DfD 공정이 CORD 공정보다 모재 금속에 대한 부식성이 큼을 알 수 있다.

Table 3. Results of System Decontamination Operation

발전소(공정)	MY NPP (DfD)	JC NPP (DfD)	CY NPP (CORD)
금속제거량(kg)	307	234	106
방사능제거량(Ci)	99	713.7	129
폐수지발생량(㎡)	15.1	13.1	13.2
제염계수(RCS)	8.7	7.8~50.23	17.6

## 3. 결론

원전해체에 실제 적용된 계통제염 공정의 특성과 운전결과를 조사하였다. 이러한 조사결과에서 알수 있듯이 계통제염은 모재손상을 허용하여 높은 제염계수가 요구되지만 제염대상을 어디까지 할 것인가에 따라 폐기물 발생량이 증가하는 역효과가 발생할 수 있다. 따라서 국내 원전 해체시 계통제염 공정은 안전성(Risk), 효과성(High DF), 효율성(비용-이득), 폐기물 최소화 및 작업 용이성(작업자 피폭 최소화) 등을 고려하여 공정 전체의 최적화를고민하여 선정해야 할 것이다.

#### 4. 감사의 글

본 논문은 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구입니다. (No.2014510300310)

### 5. 참고문헌

- EPRI, "Evaluation of the decontamination of the reactor coolant systems at Maine Yankee and Connecticut Yankee," TR-112092, Palo Alto, CA, (1999).
- [2] EPRI, "Jose Cabrera nuclear power plant full system chemical decontamination experience report," TR-1019230, Palo Alto, CA, (2009).
- [3] Andreas Loeb, "Chemical system decontamination at PWR power stations Biblis A and B by ASDOC\_D process Technology," Waste Management Conference, (2013).
- [4] 이두호, "고리1호기 계통제염 기본요건 분석," 한수원중앙연구원, 2015.