

원전 계통제염에 요구되는 제염제 및 이온교환수지 소요량 예비평가

김학수*, 이두호, 김덕기

한국수력원자력(주) 중앙연구원, 대전광역시 유성구 유성대로 1312번길 70

*hskim0071@khnp.co.kr

1. 서론

일반적으로 경수로형 원전의 구조재료 표면에 형성되는 산화막 층은 철, 니켈과 크롬 등의 금속산화물이다. 이들 금속산화물 중에서 철과 니켈은 환원적 방법으로, 크롬은 산화적 방법으로 제거한다. 계통제염을 통해 산화막 층을 효과적으로 제거하기 위한 산화제와 환원제의 양은 산화막 층의 성상에 따라 달라진다. 본 논문에서는 산화제로 과망간산, 환원제로는 옥살산을 활용하여 WH 2-Loop PWR에 대해서 제염제 소요량과 제염운전을 통해 용해된 금속이온들과 주입된 제염제를 최종적으로 제거하기 위해 요구되는 이온교환수지의 소요량을 예비평가하였다.

2. 본론

2.1 일차계통 산화막 특성

Table 1은 원전 일차계통을 구성하고 있는 각종 재료의 조성을 보여주고 있으며 원자로형별로 다소 차이가 있으나 대략적으로 전체 계통 표면적에서 인코넬이 65-75%, 스테인레스강이 8-10%, 지르칼로이 합금이 16-25% 정도를 차지하고 있다.

Table 1. Composition of Alloy used in PWR

Metal	Nominal (%)		
	Ni	Fe	Cr
Alloy 600	76	8	15
Alloy 690	60	9.5	30
Alloy 800	33	38	21
Stainless Steel Type 304	10	69	19
Stainless Steel Type 316	12	~66	17
Stainless Steel Type 347	11	~66	18

원전 일차계통의 스테인레스강이나 인코넬 표면에 형성된 산화막은 이중층 구조($M(Cr_xFe_{1-x})_2O_4$)를 가진다. 이중층 구조의 안쪽층은 합금의 부식에 의해, 바깥층은 부식생성물의 냉각재로부터의 침전에 의해 형성된다.

- M : 니켈과 철 혼재, 인코넬 합금에서는 니켈, 스테인레스강에서는 철이 주로 존재
- x : 산화막 안쪽층(~0.7), 바깥층(~0.1)

2.2 계통 산화막 두께 및 농도

PWR 원전의 스테인레스강 표면 산화막 두께는 2~3 μm , 인코넬 합금의 경우에 1~2 μm 로 형성되는 것으로 알려져 있다. WH 2-Loop PWR의 계통 산화막 농도는 웨스팅하우스사에서 전열관 산화막 분석 결과로부터 약 0.36 mg/cm² 수준일 것으로 예상된다. WH 2-Loop PWR 증기발생기 1대당 표면적은 55,100 ft² 이므로 증기발생기 표면 전체의 산화막 양은 약 36.9 kg으로 예상할 수 있으며 일차 계통 전체의 경우에는 스테인레스강 재료의 주요 배관 등도 존재하므로 충분한 여유도를 고려할 경우 약 44.3 kg의 산화막이 존재하는 것으로 평가할 수 있다. 산화막 양을 금속 양으로 환산하면 약 32.3 kg에 해당된다. 이는 단순히 산화막만을 제거하는 경우이며 해체시에는 모재까지도 일부 제거하게 된다.

2.3 계통제염시 금속 제거량

Maine Yankee 및 Connecticut Yankee 계통제염시 산화막과 모재의 금속 제거량(Table 2)을 통해 WH 2-Loop PWR 계통제염에서 제거해야 할 금속량을 산출하였다.

Table 2. Metal Removal Comparison in System Decontamination

구분	Maine Yankee			Connecticut Yankee		
	모재	산화막	소계	모재	산화막	소계
Cycle1	106.5	34.0	140.5	1.2	30.9	32.1
Cycle2	125.3	39.5	164.8	8.0	42.2	50.2
소계(kg)	231.8	73.5	305.3	9.4	73.2	82.6

Table 2에서 보듯이 해체발전소별로 모재의 금속 제거량 비율이 산화막 대비 13-315%로 매우 큰 편차를 보이고 있으나 제염제 준비 물량 및 수지탑 운영 보수성 확보를 위해 산화막 대비 모재의 금속 제거량 비율을 315%로 가정하였고 이를 토대로 제거해야 할 금속의 총량을 약 135 kg으로 평가하였다. Maine & Connecticut Yankee, Jose Cabrera 원전해체시 수행된 계통제염 결과를 통해 제거되는 Fe, Ni, Cr의 제거비율은 각각, 48.7, 33.5, 17.7%으로 분석되었고(Fig. 1) 이를 다시 WH 2-Loop PWR 계통제염시 제거해야 할 금속 양으로 환산하면 Fe는 66, Ni은 45, Cr은 24 kg으로 평가되었다.

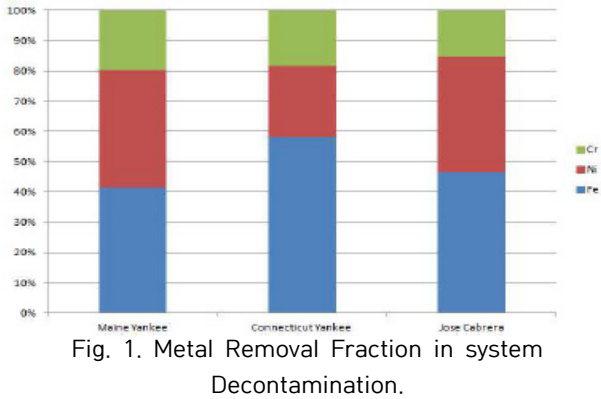


Fig. 1. Metal Removal Fraction in system Decontamination.

2.4 제염제 소요량 예비평가

계통제염은 산화 및 환원공정을 1 주기로 하여 2 주기 운전시의 제염제 소요량을 평가하였다. 평가 시 주요 고려사항은 WH 2-Loop PWR 제염유료의 총 유체체적은 7,700 ft³, 산화공정 제염제는 과망간산, 환원공정에서는 옥살산이다.

○ 산화공정(과망간산)의 제염제 소요량

과망간산 농도는 50-300 ppm으로 주입하고, 계통 내의 모든 크롬을 산화하는데 필요한 과망간산 양은 약 55 kg으로 계산되며, 반면에 과망간산 농도 300 ppm 조건 만족을 위해 요구되는 과망간산의 양은 약 98 kg으로 계산된다. 2 주기 운전한다면 196 kg이 소요될 것으로 평가되었다.

○ 환원공정(옥살산)의 제염제 소요량

옥살산은 오염 산화막 층의 마그네타이트를 환원분해함과 동시에 계통수로 용해되어 나온 2가 철 이온과 킬레이트 화합물을 형성함으로써 계통내 침적되는 것을 억제하는 작용을 한다. 따라서 환원단계와 제염 단계가 동시에 진행되며 산화공정에서 잔존하는 과망간산을 제거하기 위해 필요한 양과 계통제염을 위해 필요한 양의 옥살산을 한번에 주입한다. 한주기에 98 kg의 과망간산이 소요되며 이를 환원분해하는데 요구되는 옥살산양은 140 kg으로 계산되었고 시판되는 형태의 양으로는 약 195 kg이 필요하다. 잔존 과망간산을 제거한 후엔 계통제염을 위해 옥살산 농도를 약 1,500 ppm로 유지해야하며 이에 필요한 옥살산 양은 약 327 kg이다. 여기에 옥살산의 분해 및 침전, 수지 탭에서의 일부 제거되는 양을 고려한다면 약 490 kg이 요구되며 이를 다시 시판되는 형태의 양으로 계산하면 686 kg이 필요한 것으로 평가되었다. 따라서 두 주기 운전시의 옥살산 소요량은 약 1,762 kg이다.

2.5 이온교환수지 소요량 예비평가

소요량 계산을 위해서는 계통수 내의 양이온과 음이온 당량을 알아야 한다. 먼저 계통수 내 금속이온 당량 환산을 위해 철과 니켈은 +2가의 형태로, 크롬은 +6가 형태로, 또한 주입된 과망간산중의 망간은 옥

살산 주입으로 인해 Mn⁺²형태로 이온교환수지에서 제거되는 것으로 가정하였다. 본 평가에서 고려한 과망간산-옥살산 2 주기 공정에서 발생하는 양이온들을 당량으로 환산하면, Fe은 2,364, Ni은 1,533, Cr은 923이다. 양이온수지 1L당 1.9 당량의 양이온을 제거할 수 있다고 가정하면 3,771 L(133 ft³)의 양이온수지가 요구된다. 음이온수지 1L당 1.2 당량의 음이온을 제거할 수 있다고 가정하면 약 769 L(27 ft³)의 음이온수지가 필요하며 따라서 계통제염 시 요구되는 총 이온교환수지는 약 160 ft³이 소요되는 것으로 평가되었다.

3. 결론

본 논문에서는 WH 2-Loop PWR 계통제염에 소요되는 제염제와 이온교환수지 소요량을 예비평가하였다. 소요량 평가에 많은 가정 사항들과 보수적인 측면을 고려하였지만 해외 사례(2-Loop PWR)와 비교해서도 제염제 및 이온교환수지 소요량은 거의 유사하였다.

4. 감사의 글

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

5. 참고문헌

- [1] EPRI, "Impact of PWR Primary chemistry on Corrosion Product Deposition on Fuel Cladding Surfaces," TR-108783, (1997).
- [2] EPRI, "Evaluation of the Decontamination of RCS at MY and CY," TR-112092, (1999).
- [3] EPRI, "Jose Cabrera Nuclear Power Plant Full System chemical Decontamination Experience Report," TR-109230, (2009).
- [4] Rohm and Hass Company, "Product Data Sheet: Amberlite IRN-77, 78".