Journal of RADIATION INDUSTRY
Vol. 18, No. 4, pp. 289-293, 2024
https://doi.org/10.23042/radin.2024.18.4.289

Original article

해체공정에서의 방사화부식생성물 제거를 위한 제염기술 선정 인자에 관한 연구

이상헌 · 유현진 · 현도원 · 송종순*
조선대학교

A Study on the Selection Factor of Decontamination Technologies for the Removal of Radioactive Corrosion Products in the Decommissioning Process

Sang-Heon Lee, Hyun-Jin Yu, Do-Won Hyun, and Jong-soon Song*
Nuclear Engineering, Chosun University, 309 Pilmun-daero, Dong-gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

ABSTRACT Decontamination activities to remove radioactive corrosion products present as surface contamination are very important in terms of worker exposure management. In addition, it is deemed necessary to select a decontamination method that takes into account the type of compound during decommissioning. Chemical decontamination technology is widely used as a decontamination method to remove contaminants stuck to the surface when decommissioning a nuclear power plant, and physical decontamination technology is used as a supplement or alternative to chemical decontamination. The types of compounds in possible corrosion products were derived as considerations for selecting chemical decontamination technology. The evaluation target was alloy steel, which is the material of the main components of the primary system, and information on the main components was referred to the Mill Test Certificate data. Since the coolant system uses light water (H_2O), it was considered as an environment containing hydrogen (H) and oxygen (O) in addition to the components that make up the metal material, and was evaluated using the TPP Diagram module in the HSC Chemistry code.

Key words: CRUD, Corrosion Product, Decontamination, Compound

1. 서 론

원자력발전소 해체단계에서의 계통제염의 주요 목적은 해체 선원항 관점에서의 해체 평가기준 수립을 위한 해체계획 수립, 비용평가, 폐기물관리, 해체 작업자 피폭저감 등이 있다. 국내·외적으로 해체 시 작업종사자의 방사선 방호를 목적으로 해체 종사자들의 피폭선량을 줄이기 위한 연구가 많이 개발되어있다[1].

원자력발전소 1차계통에서 발생되는 방사성폐기물은 운영 중 중성자로 인해 방사화되어 방사화부식생성물(Chalk River Unidentified Deposit, CRUD)을 발생시키며 CRUD는 방사성 폐기물관리 측면에서 관리의 중요성이 매우 중요하다. 부식생성물이 노심 내 핵연료 표면으로부터 중성자 조사에 의해 CRUD로 존재하게 되며 중성자 조사로 인한 방사화는 구조물의 구성요소에 따라 특성이 다르다. 그러므로 발생원 및 특성정보를 정확히 확보하는 것은 매우 중요하며 이는 해체 시 방사능 준위를 낮추기 위한 제염 공법의 선정 및 해체 작업자 피폭관리와 연관되어진다[2].

일반적으로 CRUD의 농도는 정상운전 중 10~20 ppb 정도이며 입자 크기는 1~10 μm 정도로 보고된다[3]. CRUD을 구성하는 주요 성분은 Fig. 1과 같이 Fe, Cr, Ni을 포함하는 화합물이 주요 종을 이루고 있으며 그 외 CRUD를 구성하는 주요 성분으로 Co가 있다. 일반적으로 스테인레스 강과 인코넬 재질에서는 Co가 0.1% 내외로 함유되어 있으나 선행 연구에 따른 CRUD의 성분 분석 결과는 1% 이상으로 보고되고 있다[4].

본 논문에서는 국내 원전의 해체 작업자 피폭관리 관점에서의 CRUD의 중요성을 부각시키고자 기존 규명된 화합물 형태외에도 다양한 화합물 형태를 고려한 최적의 제염기술 선정의 필요성을 제안하고자 하였다.

ISSN 1976-2402 **http://www.ksri.kr/**
Copyright© 2024 by Korean Society of Radiation Industry
***Corresponding author:** Jong-soon Song
Tel: +82-62-230-7165, E-mail: jssong@chosun.ac.kr
Received 26 September 2024 **Revised** 28 October 2024 **Accepted** 13 November 2024

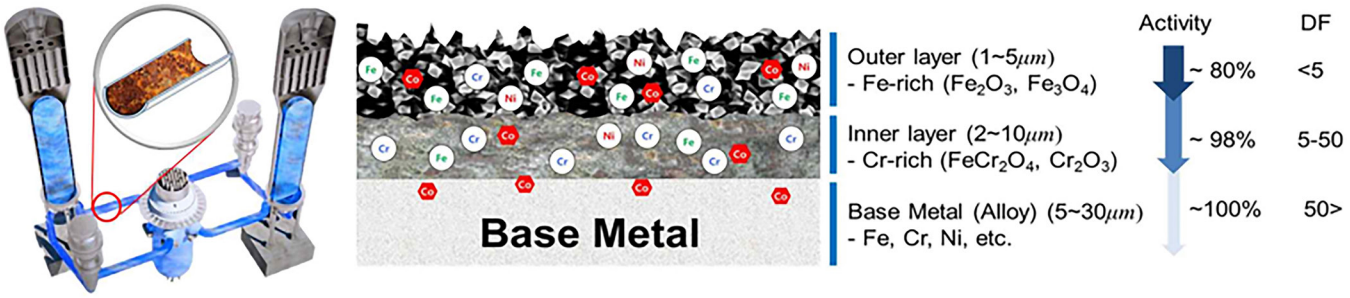

Fig. 1. Main ingredients and properties of CRUD

2. 대상 및 방법

2.1. 기준 핵종 및 평가방법 선정

부식생성물 및 CRUD의 생성과 관련한 주요 메커니즘은 다음과 같은 반응에 의해 생성된다. 첫째, 물의 방사화 반응으로 핵연료에서 핵분열에 반응에 의해 생성되는 중성자와 감마선은 물과 반응하여 e^-, H^+, H, OH^+,OH^-, H_2, H_2O_2와 같은 분자를 생성시킨다. 알파선과 중성자는 주로 분자 형태의 부산물을 생성시키는 반면 감마선은 라디칼 부산물을 생성시킨다. 둘째, 물의 이온화 반응으로 수용액에서 물분자는 OH^+와 OH^-로 이온화 된다. 셋째, 냉각재와 동일한 조성을 갖는 붕산과 LiOH가 CRUD 표면을 통하여 CRUD 층의 기공으로 유입되어진다. 넷째, 붕소는 $LiBO_2$와 $Fe(BO_2)_2$로 침전한다. 다섯째, 금속성분의 화학반응 및 전기화학 반응에 의해 생성되거나 소멸되는 화학종은 용액에 존재하는 다른 화학종과 반응하여 빠르게 평형상태에 도달하며 용존수소의 산화/환원 반응에 의해 생성된다[5].

원자력발전소에서 발생되는 방사성폐기물은 다양한 화합물 형태를 갖고 있으며 다양한 제염 공법에 따라 준위를 낮춘다. 원전에서 발생되는 부식생성물의 화합물 형태를 도출하기 위해서 HSC Chemistry, FactSage, Thermo-Calc, MULTEQ V9 등과 같은 열화학 데이터베이스 기반의 열역학적 코드를 활용할 수 있다[2,6]. 본 논문에서는 원전 운영 시 발생하는 부식생성물 및 CRUD 내 존재 가능한 화합물의 형태를 도출하기 위한 평가기준을 마련하였으며, HSC Chemistry 코드를 활용하여 열역학적 반응에 의한 평가결과를 도출하였다.

평가를 위한 기준으로서 1차계통 주요구성품의 재질인 Alloy 합금강을 대상으로 선정하였으며 HSC Chemistry 코드를 활용하여 부식생성물 내 존재 가능한 화합물의 모든 형태를 도출하기 위한 평가환경은 Table 1과 같다.

Table 2에서는 각 원소별 동위원소를 포함하는 주요특징을 나타내었으며, Table 1과 같은 평가환경에서 존재 가능한 부식생성물 중에서 CRUD로서 기여하는 Co, Fe, Ni, Cr가 포함된 화합물과 원전 운영 시 고려되는 첨가물로서의 Zn, Li, B을 추가하여 화합물의 형태를 도출하였다[2].

2.2. 화합물의 형태를 고려한 제염공법 선정의 필요성

표면오염으로 존재하는 CRUD에 대한 주요 화학적 제염기술의 단계별 과정을 Fig. 2에 나타내었다. 원전 해체 시 주로 표면에 고착화된 오염물질을 제거하기 위해 사용하는 제염방법으로 화학적 제염기술을 많이 사용하고 있으며 물리적 제염기술은 화학적 제염을 보완하거나 대안으로 사용하고 있다[2].

화학적 제염기술은 원전 해체 시 작업자 피폭관리를 위한 목적으로 높은 제염계수(Decontamination Factor)를 갖거나 다른 제염방법들과 복합적으로 사용 가능한 제염기술이 선호된다[9]. 금속표면에 생성된 부식산화물은 산화제 및 환원제를 교차적용하는 방법이 효과적이며, 저농도 화학제염에 있어 환원적인 방법에 의한 제염방법은 착화제(유기산, EDTA 등)를 사용하는 CAN-DECON 공정과 금속 이온을 환원제로 하여 산 용액을

Table 1. Establishment of input variables to derive compounds of corrosion products

(B, Cr, O) System	(B, Fe, O) System	(B, Ni, O) System	(B, H, O) System
(B, Co, O) System	(Li, B O) System	(Li, Cr, O) System	(Li, Fe, O) System
(Li, Ni, O) System	(Li, O, H) System	(Li, Co, O) System	(Zn, Cr, O) System
(Zn, Fe, O) System	(Zn, Ni, O) system	(Zn, H, O) System	(Zn, Co, O) System
(Ni, H ,O) System	(Ni, Fe, O) System	(Ni, Cr, O) System	(Cr, H, O) System
(Co, H, O) System	(Fe, Cr, H) System	(Fe, Cr, O) System	(Fe, H, O) System
(Ni, Fe, H) System	(Ni, Cr, H) System	(Co, Cr, O) System	

Table 2. Characteristics of each element of the main components of the primary system

Elements	Isotope	Emission rate	Half-ife	Reaction formula	Decay	Dahter nuclide
Cobalt	^{56}Co	synthesis	77.27d	^{56}Fe(d, 2n)^{56}Co ^{56}Fe(p, n)^{56}Co	β^+	^{56}Fe
	^{57}Co	synthesis	271.79d	^{60}Ni(p, α)^{57}Co ^{58}Ni(p, pn)^{57}Co ^{57}Ni(EC, β^+)^{57}Co	EC	^{57}Fe
	^{58}Co	synthesis	70.86d	^{58}Ni(n, p)^{58}Co	β^+	^{58}Fe
	^{59}Co	100%		Stable		
	^{60}Co	synthesis	5.2714y	^{59}Co(n, γ)^{60}Co ^{60m}Co->^{60}Co	β^-, γ	^{60}Ni
Ferrum	^{54}Fe	5.80%		Stable		
	^{55}Fe	synthesis	2.73y	^{54}Fe (n, γ) ^{55}Fe ^{55}Mn (p, n) ^{55}Fe	EC	^{55}Mn
	^{56}Fe	91.72%		Stable		
	^{57}Fe	2.20%		Stable		
	^{58}Fe	0.28%		Stable		
	^{59}Fe	synthesis	44.503d	^{58}Fe(n, γ)^{59}Fe	β^-	^{59}Co
	^{60}Fe	synthesis	2.62E+06y	-	β^-	^{60}Co
Nickel	^{56}Ni	synthesis	6.075d	-	β^+	^{60}Co
	^{58}Ni	68.08%		Stable		
	^{59}Ni	synthesis	76,000y	^{58}Ni(n, γ)^{59}Ni	EC, β^+	^{59}Co
	^{60}Ni	26.23%		Stable		
	^{61}Ni	1.14%		Stable		
	^{62}Ni	3.63%		Stable		
	^{63}Ni	synthesis	100.1y	^{62}Ni(n, γ)^{63}Ni	β^-	^{63}Cu
	^{64}Ni	0.93%		Stable		
Chromium	^{50}Cr	4.35%	1.8E+17y	Observationally Stable		
	^{51}Cr	synthesis	27.7025d	^{50}Cr(n, γ)^{51}Cr ^{51}V(d, 2n)^{51}Cr	EC	^{51}V
	^{52}Cr	83.79%		Stable		
	^{53}Cr	9.50%		Stable		
	^{54}Cr	2.37%		Stable		
Zinc	^{64}Zn	48.60%		Stable		
	^{65}Zn	synthesis	244.26d	^{64}Zn(n, γ)^{65}Zn ^{65}Cu(p, n)^{65}Zn ^{65}Cu(d, 2n)^{65}Zn	β^+	^{65}Cu
	^{66}Zn	27.90%		Stable		
	^{67}Zn	4.10%		Stable		
	^{68}Zn	18.80%		Stable		
	^{70}Zn	0.60%		Stable		
Lithium	^{6}Li	7.50%		Stable		
	^{7}Li	92.50%		Stable		
Boron	^{10}B	19.90%		Stable		
	^{11}B	80.10%		Stable		

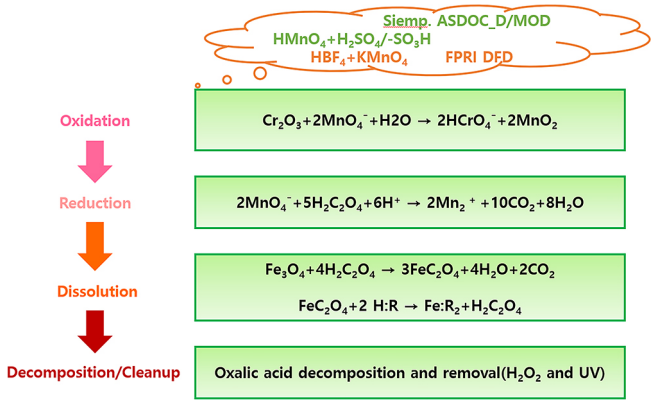

Fig. 2. Oxidation/reduction system decontamination step-by-step details

착화제로 사용하는 LOMI 공정으로 분류된다. 산화제염 공정에서 금속이온은 Cr, Ni, Fe 순으로 환원제염 공정에서는 Fe, Cr, Ni 순으로 용해반응이 평형에 가깝게 도달한 것으로 조사되었다[2].

원전해체 경험이 있는 선진국에서는 계통제염을 위한 목적으로 DfD, HP/CORD UV, LOMI, CANDEREM™, CITROX, REMCON, NITROX 등을 개발하였으며 단계별 화학제염공정에 따른 화합물 형태를 고려한 제염원리는 Fig. 2와 같다. 해체원전에서의 현장적용 경험으로는 Maine Yankee, Big Rock Point 원전에서는 DfD기술을 계통제염기술로 활용하였으며, Connecticut Yankee 원전에서는 CORD 기술을 Jose Cabrera 원전에서는 혼합방법(NITTROX + DfD)을 활용한 바 있다[2].

국내에서는 유기착화성, 무착화성 화학제염기술 개발에 대해 고도화 및 상용화를 위한 실증기술개발을 수행 중이며 대표 화학제염 기술의 단계별 제염방법은 Fig. 2와 같다.[1)]

3. 결 과

본 연구에서는 부식생성물로서 존재 가능한 화합물의 형태를 HSC Chemistry 코드 내 TPP diagram 모듈을 활용하여 평가하였으며, 결과는 Table 3과 같다. Compound Form (1)은 원전에서 발생하는 부식생성물 내 존재 가능한 화합물로서 참고문헌에서 규명 되어 있는 화합물 형태를 나타낸다[7,8,9]. 그러나 Compound Form (2)에 대해서는 아직 규명하고 있는 참고문헌이 없다. Table 3에서 제시하는 CRUD 내 화합물의 형태는 존재하는 비율에 따라 중요도의 차이가 있을 것으로 사료되어 향후 제염공정 단계에서 이를 고려한 제염공법을 선정하는 연구는 중요하다고 판단된다.

4. 고 찰

본 논문에서는 원전 해체 시 주요기기에 존재하는 CRUD의 화합물형태를 도출하기 위한 목적으로 주요기기를 구성하는 구성 원소 및 첨가제를 반영한 화합물의 형태를 도출하였다. 실제 원자력발전소에서는 발생하는 방사성폐기물은 종류에 따라 특성이 상이하므로 다음과 같은 생성원에 따른 추가 연구도 필요할 것으로 판단된다. 첫째, 주요 핵분열생성물(U-235)은 생성비율에 따라 ^{133}Cs, ^{135}I, ^{93}Zr, ^{99}Mo, ^{137}Cs, ^{99}Tc, ^{90}Sr, ^{131}I, ^{147}Pm, ^{149}Sm, ^{129}I, ^{151}Sm, ^{106}Ru, ^{85}Kr, ^{107}Pd, ^{79}Se 등의 핵종이 고려된다. 둘째, 중성자에 의한 CRUD는 구조물에 따라 주요 기기배관(Fe, Cr, Ni합금), 연료피복관(Zr, Sn, Fe, Cr), 기타구조물(Co)에서 고려되는 대상 핵종으로 ^{54}Mn, ^{64}Cu, ^{137}W, ^{58}Co, ^{60}Co, ^{51}Cr, ^{59}Fe, ^{65}Zn, ^{110m}Ag, ^{95}Zr 등이다. 셋째, 냉각수에 의한 부식생성물은 가압경수로의 경우 ^{54}Mn, ^{56}Mn, ^{58}Co, ^{59}Fe, ^{60}Co이 주요 고려 핵종이다. 넷째, 기타 불순물에 의한 방사화는 ^{3}H, ^{13}N, ^{16}N, ^{17}N, ^{19}O, ^{18}F이 주요 고려 핵종이다.[2)]

또한, 향후 연구에서는 화합물의 특성자료를 조사/분석하여 각각의 화합물에 대한 특성을 조사 및 분석 하여 중요도를 재정립하는 후속 조치가 필요하다고 판단된다.

5. 결 론

본 연구는 원자력발전소 해체 시 계통 및 기기철거를 위한 작업자의 피폭최소화를 위한 목적으로 수행되는 화학제염공정 선

Table 3. Derivation of compounds of corrosion products

	Compound form
(1)	Ni_2FeBO_5, $LiBO_2$, H_3BO_3, $Fe_2Fe(BO_3)O_2$, Fe_3BO_6, $Li_2B_2O_4$, $Ni_2Fe(BO_3)O_2$, $Li_2NiFe_2O_4$, $LiFeO_2$, $LiBO_2$, $ZnFeO_4$, $NiCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$, $CoFe_2O_4$
(2)	FeB_4O_7, $Fe_2B_2O_5$, Fe_3BO_5, CoB, Co_2B, $LiCrO_2$, Li_2CrO_4, Li_3CrO_4, $LiFeO_2$, $LiFe_5O_8$, $Li_2Fe_3O_5$, Li_5FeO_4, $Li_2O*5Fe_2O_3$, $LiCoO_2$, $ZnCrO_4$, $ZnCr_2O_4$, ZnO, $ZnO*Cr_2O_3$, $Fe_{0.08}Zn_{0.92}$, $Fe_{0.12}Zn_{0.88}$, $Fe_{0.21}Zn_{0.79}$, $Fe_{0.31}Zn_{0.69}$, $Zn_{0.1}Fe_{2.9}O_4$, $Zn_{0.3}Fe_{2.7}O_4$, $Zn_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, $Zn_{0.7}Fe_{2.3}O_4$, $ZnFe_2O_4$, $ZnFe_{29}O_{40}$, $Zn_3Fe_{27}O_{40}$, $Zn_5Fe_{25}O_{40}$, $Zn_7Fe_{23}O_{40}$, $ZnCo_3$, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, NiO, CrO_2, CrO_3, Cr_2O_3, Cr_3O_4, Co_3O_4, $NiFe_2O_4$, $Cr_{22}Ni_8$, Cr_5O_{12}, Cr_8O_{21}, $NiO*Cr_2O_3$, Cr_2FeO_4, Fe_8Cr_{22}, $Fe_{26}Cr_4$, $FeCr_2O_4$, $CoCr_2O_4$, $CoO*Cr_2O_3$

1) Yeom YS. 2021. Radiation and Radioactivity. NCS-based Radiation Measurement and Evaluation Specialist Training. Seoul.
2) Yeom YS. 2021. Radiation and Radioactivity. NCS-based Radiation Measurement and Evaluation Specialist Training. Seoul.

정을 위한 고려사항을 제시하고자 하였다. 평가코드를 활용하여 원전 1차 계통 내 존재하는 부식생성물의 화합물 형태를 도출하였다. 부식생성물 내 존재하는 화합물을 평가를 위한 입력자료로써 원전 내 계통 및 기기를 구성품 재질은 Alloy 합금강을 대상으로 7가지 주요원소를 선정하였다. 부식생성물로 도출된 화합물은 참고문헌을 확보하여 규명/미규명으로 분류하였으며 추후 계통공법 선정 시 고려사항으로 제언하였다. 원전해체를 위한 전 계통 제염 기술 개발은 지속적으로 수행하고 있으므로 향후 해체공정 단계에서의 계통제염 기술을 선정하기에 앞서 본 논문에서 제시하는 존재 가능한 화합물 형태를 고려한 제염기술 선정에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다. 이는 제염공법 선정을 위한 신뢰성을 보완할 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 중소벤처기업부와 산업통상자원부의 재원으로 중소기업기술정보진흥원(No. S3324850)과 한국에너지기술평가원(RS-2024-00419806)의 지원을 받아 수행되었음.

참고문헌

1. Lee EJ. 2022. A Study of Radiation Dose Reduction for Workers in Decommissioning Nuclear Power Plants using Overseas Cases. Chosun University. Master's Degree.
2. Lee SH. 2024. A Study on the Dose Assessment Applying CRUD in the Core Support Barrel during Nuclear Power Plant Decommissioning and Optimal Decontamination Application. Chosun University. Doctor's Degree.
3. Jung SY. 2010. Development of Radioactive CRUD Control Technology for Dose Reduction in Deactor Coolant System. KAERI/CM-1327/2009
4. Cho HJ. 2017. A study on Prediction of Radioactive Source-term from the Decommissioning of Domestic NPPs by using CRUDTRAN Code. Chosun University. Master's Degree.
5. Maeng WY. 2019. Control of Crud and Boron Deposition for AOA Prevention. KAERI/RR-3184.
6. Jeong KH. 2023. The Study on Assessment of CRUD Behavior in RCS Operating Environments. 19th KNS-EPRI Joint Workshop on Water Chemistry and Corrosion in Nuclear Power Plant. Busan.
7. Jeong YH. 2013. A Study of CRUD Deposition Processing and Composition Materials. KAERI/RR-3616.
8. Park KH. 2015. Development of Basic Technology for CRDU/Corrosion Behaviors and its Modeling for High Burnup and Defective Fuels. 2010-0017505.
9. Seong KW. 2001. A Study on the Characteristics of Thermodynamic Chemical Behaviors of Spinel Compounds. KAERI/RR-2154/2001.
10. Song JS, Jung MY and Lee SH. 2016. A Study on the Applicability for Primary System Decontamination through Analysis on NPP Decommission Technology and International Experience. *Journal of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology* **14**(1):45-55. https://doi.org/10.7733/jnfcwt.2016.14.1.45.
11. Yeom YS. 2021. Radiation and Radioactivity. NCS-based Radiation Measurement and Evaluation Specialist Training. Seoul.
12. Yang HY. 2021. Nuclear Power Plant Dcommissioning Practical Competency Improvement course. Seoul.