

2003 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

사용후핵연료 저장수조내 수처리공정에 대한 연구

Study on the Pool Water Treatment Process in Spent Nuclear Fuel Storage-Pool

손영준, 전용범, 김은가, 엄성호, 권형문, 민덕기, 양송열,
이은표, 이형권 황용하, 서항석, 김길수, 홍권표

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

조사후시험시설의 사용후핵연료 저장수조에서는 원자력발전소로부터 수송해온 결함핵연료를 저장하여 수중에서 비파괴 검사를 수행해오고 있다. 따라서 수조 내에서 핵연료의 취급시에 저장수의 투명성이 유지되어야 하며 또한 결함핵연료로부터 누출되는 방사성 핵종을 제거하여 시험자의 방사선 피폭을 최소화하여 원활한 작업이 이루어지도록 해야 한다. 이는 저장수조의 물을 정화 처리함으로써 이루어질 수 있다.

본 연구에서는 최근 3년 동안 수처리 공정의 운전경험을 통해서 나온 방사능 농도 및 수질분석자료를 비교 검토하였으며 실공정에서 국산으로 대체한 이온교환수지의 제염효율도 측정하였다. 또한 세슘이온에 대해 우수한 흡착제로 알려진 무기이온교환수지(Durasil-230)와 현재 사용중인 유기이온교환수지(SK-1B)의 흡착거동실험을 수행하였다. 수질분석결과에 의하면 사용후 핵연료 저장수의 비방사능 오염물의 농도는 수질허용기준치이하였으며 방사능 농도분석결과에 의하면 총 방사능의 약 90%가 세슘이었다. 흡착 실험에 의하면 Durasil-230은 Cs-137에 대해서는 SK-1B보다 처리용량이 2.7배 높게 나타났으며 Co-60의 경우에는 SK-1B와 거의 비슷하게 나타났다. 따라서 총 방사능의 대부분이 세슘인 사용후핵연료 저장수조의 저장수는 무기이온교환수지에 의해 정화함으로써 수처리공정의 효율을 높일 것으로 판단되며 이에 대한 공정개선을 제시하였다.

Abstract

Defected spent fuels transferred from NPPs are stored in the pool of Post-Irradiation Examination PIE Facility. Non-destructive underwater inspection for those fuels were conducted in the pool. Therefore transparency of pool water should be maintained during inspection and radionuclides released from defective fuels should be effectively removed to reduce radiation exposure of inspectors.

On the basis of 3-year operational experience of water treatment process, concentrations of radionuclides and inactive pollutants in the pool water were analyzed. Decontamination efficiency of recently substituted domestic-made ion-exchanger were examined. In addition, the adsorption of Cs ions on inorganic ion-exchanger (Durasil-230) and those on organic ion-exchange resins SK-1B were experimentally investigated. The concentrations of the inactive pollutants were in the allowable range. Radioactivity of Cs was correspondent to 90 % of total radioactivity. Ion-exchange capacity of Durasil-230 was 2.7 times higher than that of SK-1B for Cs-137. In case of Co-60, ion-exchange capacity of Durasil-230 is similar to that of SK-1B. Inorganic ion-exchanger used in furifying the pool water showed higher removal efficiency for water treatment process. In this concern, Suggestions to improve the capabilities of the PIEF pool water treatment processes.

1. 서 론

사용후 핵연료 저장계통의 수처리 공정은 저장되어 있는 사용후 핵연료 집합체에서 생성되는 붕괴열을 제거시켜 사용후 핵연료 저장조의 수온을 미리 설정된 제한치 이내로 유지시킨다. 사용후 핵연료 저장계통은 저장수조의 물로부터 방사능을 제거하여 최적의 청결상태를 유지하고, 또는 방사능 물질의 축적을 제거하는 것이다. 그리고 사용후 핵연료의 운전 설계기준은 사용후 핵연료 저장조 정화계통의 여과기, 탈염기, 냉각장치에 의해 최적 투명도를 유지하고 또한 사용후 핵연료 저장조 물의 방사능을 제한하도록 설계되어 물의 방사능과 연료에 의한 수면에서의 선량율이 연속적인 작업 종사자 피폭 허용치 2.5 mrem/hr 이하가 유지되어야 한다. 조사후시험시설의 사용후 핵연료 저장수조는 '95년말까지 결함핵연료를 포함한총 7개의 사용후 핵연료 집합체(PWR)가 저장되어 있다. 수처리 공정의 주요구성요소인 이온교환수지는 준공당시에 설계자인 SGN사가 권고한 프랑스의 Diaprosim사 제품을 사용해 오다가 '93년초에 원자력시설에서 처음으로 국산제품의 이온교환수지로 대체하였다. 이후 3년간('93~'95) 수처리공정의 운전경험 즉, 대체이온교환수지의 특성분석, 저장수의 방사능 농도분석 및 수질분석 그리고 운전중에 제염효율을 결정하기 위한 시험을 수행하여 그 결과들을 비교평가하였다. 조사후시험시설에서 사용하는 폐입상 유기이온교환수지는 방사성폐기물 처리시설에서 분말형태로 분쇄한 후에 아스팔트 고

화처리되는데 입상이온교환수지는 습식으로 분쇄되기 때문에 공정상에 어려움이 있으며, 또한 팽윤현상뿐만 아니라 이온교환수지의 흡착된 방사성 핵종에 의해 방사화에 의한 가스가 발생된다. 따라서, 수처리 공정의 운전경험에서 얻은 결과를 기초로 또한 세슘이온에 대해 우수한 흡착제로 알려진 무기이온교환수지(Durasil-230)와 기존에 사용했던 SGN사에서 권고한 유기이온교환수지인 Duolite-C20, 현재 사용중인 SK-1B의 흡착거동실험을 수행하여 수처리 공정을 개선코져 한다.

2. 사용후핵연료 저장수조의 수처리공정의 구성

그림 1은 조사후시험시설의 수처리공정도를 나타낸 그림이다. 그림에 나타난 것과 같이 사용후핵연료가 저장된 3개의 각각의 수조에서 1.5m의 흡입배관으로부터 순환펌프 151(152)에 의해 20m³/hr의 유량으로 수처리 계통을 순환하며, 수조를 떠난 물은 순환펌프를 통해 여과기 25로 보내지며 오염된 물속에 존재하는 불용성 입자 Crud를 여과하고, 이온성핵종도 일부 제거하게 된다. 이 필터를 통과한 물은 물속에 존재하는 이온성 핵종을 제거하기 위하여 양이온, 음이온교환수지가 충전된 분리형 이온교환탑 30,35을 통과한다. 그리고 최종적으로 판상형 열교환기40(45)를 통과하여 사용후핵연료의 붕괴열에 의해 상승된 물의 온도를 감온 시키게 된다. 이와 같이 여과, 제염, 냉각된 물은 수조의 바닥으로 재공급된다.

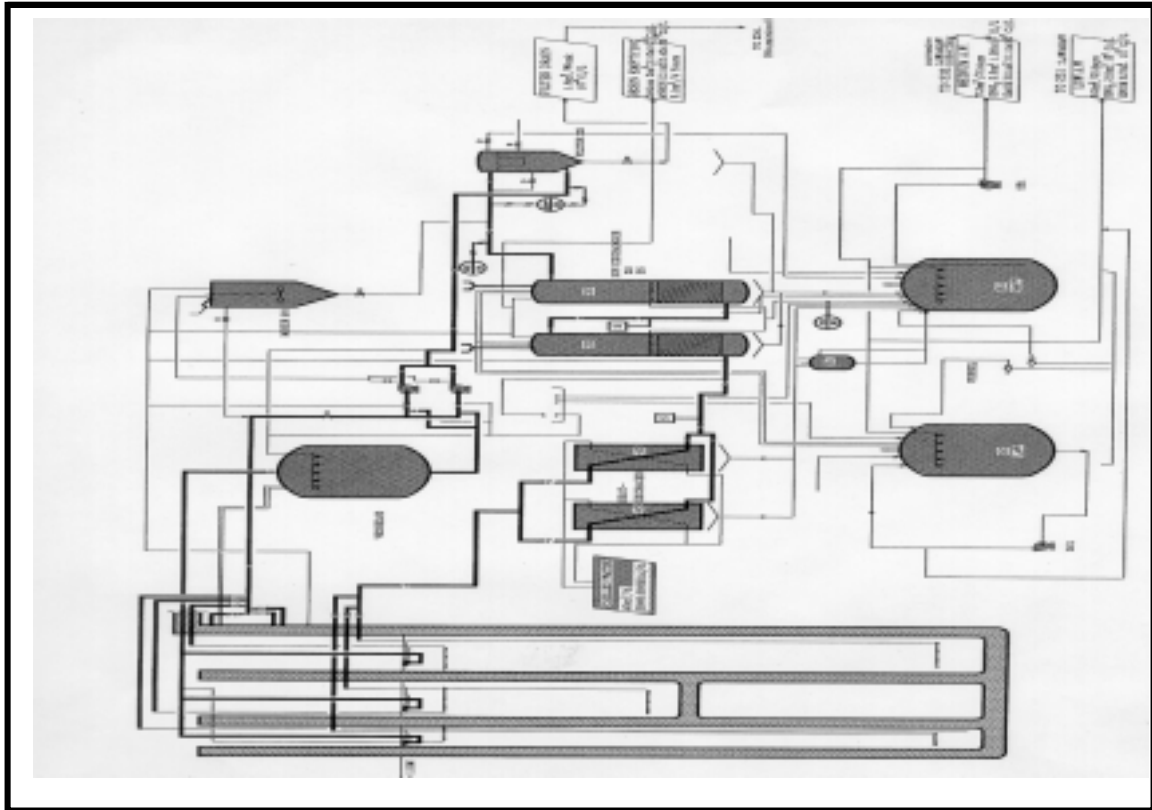


그림 1. 조사후시험시설의 수처리공정 공정도

3. 수처리 공정의 운전경험 및 결과

조사후시험시설의 사용후핵연료 저장수조에는 '95년말까지 총 7개의 사용후 핵연료집합체(PWR)가 저장되어 있다. 수처리공정의 주요구성요소인 이온교환수지는 준공당시에 설계자인 SGN사가 권고한 프랑스의 Diaprosim사 제품을 사용해 오다가 93년초에 원자력시설에서는 처음으로 국산제품의 이온교환수지로 대체하였다. 이후 3년간('93~'95) 수처리공정의 운전경험 즉, 대체이온교환수지의 특성분석, 저장수의 방사능 농도분석 및 수질분석 그리고 운전중에 제염효율을 결정하기 위한 시험을 수행하여 그 결과들을 평가하였다.

가) 기존 및 국산 대체 이온교환수지의 특성 분석

조사후시험시설의 설계자인 SGN 에서는 수처리공정의 양이온 및 음이온교환수지(각각 0.5m³, 0.67m³)를 프랑스 Diaprosim사의 Duolite-C20, Duolite-A101을 사용할 것을 권장하였다. 국내에서는 1980년도에 삼양사에서는 양이온교환수지(SK-1B), 음이온교환수지(SA-10A)를 개발하였으며 이후 부터 용수정화분야에 널리 이용되기 시작하였다. 본 시설에서는 국산 이온교환수지를 수처리공정에 이용하기 위해 그 타당성을 조사하였다. 표 1은 이온교환수지를 대체하기 위해서 각 이온교환수지의 동일한 이온교환당량을 조사하여 나타낸 것이다. 양이온교환수지인 Duolite-C20은 표에서 보듯이 국산의 SK-1B와 동일한 이온교환 용량을 가지며, 음이온교환수지인 Duolite-A101은 삼양사의 SA-10A와 동일한 이온교환용량을 보였다. 따라서 국산의 이온교환수지인 SK-1B와 SA-10A를 외국제품에 대한 대체용으로 사용하기로 결정하였다. 조사후시험시설은 사용후핵연료를 저장하기 때문에 수질관리는 매우 중요하다. 따라서 국산 이온교환수지를 대체하기 전에 국산 및 프랑스 제품의 상호특성을 비교 시험하였으며 그 결과를 표 18에 나타내었다. 표 16에서 보듯이 양이온교환수지의 경우에 삼양사의 SK-1B는 Duolite-C20보다 겉보기 밀도는 약간 높으며 수분함량은 약간 낮음을 보이는데 이는 SK-1B가 보다 세공이거나 이온형태의 차이에 의한 것으로 생각된다. 음이온교환수지의 경우에도 삼양사의 SK-10A가 Duolite-A101보다 겉보기 밀도는 약간 높으나 수분함량은 매우 낮게 나타나는데 이는 SK-10A가 보다 가교도가 높거나 이온형태의 차이에 의한 것으로 판단된다. 그러나 이온교환용량면에서는 삼양사 제품과 Diaprosim사 제품간의 거의 차이가 없을 알 수 있었다. 그리고 Diaprosim사의 양이온 및 음이온교환수지의 이온형태는 Na⁺, Cl⁻형태로 이는 실 공정 사용하기 전에 반드시 H⁺, OH⁻형태로 이온형태를 바꾸어 사용되어야 하므로 전처리가 요구된다. 따라서 93년초에 약 8년동안 사용해오던 Diaprosim사의 이온교환수지의 용량이 포화되어 교체시기에 삼양사 제품으로 대체하였다.

표 1. 삼양사와 Diaprosim사 이온교환수지의 특성시험결과

수지종류		삼양사 이온교환수지		Diaprosim사 이온교환수지	
		양이온 (SK-1B)	음이온 (SA-10A)	양이온 (C20)	음이온 (A101)
겉보기 밀도(g/ℓ)		825	685	744	659
수 분(%)		43~50	43~47	50.1	54
유효경(mm)		0.4~0.6	0.35~0.55	0.5~0.6	0.3~0.5
중성염 교환용량	meq/g-R	5.1	3.0	5.09	3.47
	meq/mL-R	1.89	1.0	1.89	1.05
이온형		H ⁺ 형	OH ⁻ 형	Na ⁺ 형	Cl ⁻ 형

나) 수처리 공정의 운전경험

조사후시험시설의 핵연료 저장수조에는 95년말까지 총 7개의 사용후 핵연료집합체(PWR)가 저장되어 있으며 본문에서는 국산 이온교환수지로 대치된 93년부터 95년까지 약 3년동안의 수처리공정의 운전경험 및 운전에 따른 저장수의 방사능 농도 및 수질분석 결과를 기술하였다.

1) 운전조건

3년동안 표 2와 같은 조건하에서 약 6,000시간동안 수처리공정을 운전하였으며 약 120,000m³의 방사능을 함유한 저장수를 이온교환수지에 의해 정화처리하였다. 운전기간동안 '93년 6월에 사용후 결함 핵연료집합체 1개가 추가저장되었으며 약 2달간 방사능 농도가 규정치인 1x10⁻³μCi/ml이상으로 나타났으나 3개월째 정화되었으며 그 동안에 이온교환수지의 재생또는 교체는 없었다. 운전기간중에 저장수가 조사후시험시설의 핵연료 저장수조의 방사능 농도 및 수질이 관리기준치 이하로 유지되는지 알아보기 위해서 매월 정기적으로 1회씩 각 저장수조의 이미 설정된 시료채취지점에서 1ℓ의 시료를 채취하여 화학분석부서에 주요핵종의 방사능 농도 및 수질분석을 의뢰하였다. 조사후시험시설의

표 2. 수처리공정의 운전조건표

운전온도	24 ℃	
운전시간	8hr/day(40hr/week, 2000hr/yr)	
운전기간	3년	
처리유량	20 m ³ /hr	
사용된 이온교환 수지	양 이온	SK-1B (국산형)
	음 이온	SA-10A (국산형)
시료채취 주기	1개월	
분석항목	Co-60, Cs-134, Cs-137 농도	
	Cl ⁻ , Ca, Mg, 전도도, pH	

표 3. 총방사능농도 및 수질분석결과

항 목	설 계 치	운 전 결 과		
		93년	94년	95년
사용후 핵연료 저장용량	10	7	-	-
Total Activity(μCi/cc)	< 1×10 ⁻³	1.47×10 ⁻³	2.757×10 ⁻⁴	1.443×10 ⁻⁴
pH	5 ~ 7	5.7	6.2	5.8
전도도(μs/cm)	< 5.0	0.91	1.6	1.4
Cl ⁻ (μg/ml)	< 0.2	0.01	0.1	0.06
Ca (μg/ml)	< 0.2	0.01	0.02	0.01

수조의 방사능 농도 한계치와 3년동안 공정운전에 따른 방사능 농도 분석결과를 연도별 평균치로 표 3에 나타내었다. 조사후 시험시설의 사용후 핵연료 저장수조의 핵연료 저장 용량은 총 20개이며 95년말 현재 7개가 저장되어 있다.

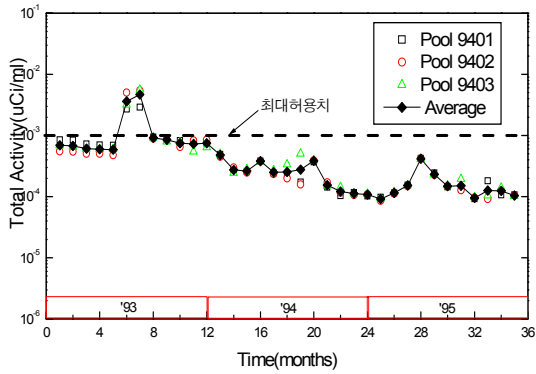
4. 수처리공정의 방사능 농도 분석결과

저장수의 방사능농도 설계치는 $1 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/ml}$ 이하로 실제 저장수의 방사능 농도는 93년도에는 최대허용치인 $1 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/ml}$ 에 비해 1.47배 높게 나타났으며 94년 및 95년에는 약 10배이하로 허용치이하로 유지되었다. 93년에 방사능 농도가 높게 나타난 것은 93년 6월에 결합핵연료 집합체 1개가 추가저장됨에 따라서 방사능 농도가 높게 나타난 것으로 이때를 전후하여 각 저장수조의 방사능 농도 분석결과는 아래와 같다.

Pool.No 일 자	Pool 9401 (하역조)	Pool 9402 (저장조)	Pool 9403 (검사 및 해체조)
'93년 5월	6.90E-4	4.80E-4	5.90E-4
'93년 6월	2.70E-3	5.00E-3	3.20E-3
'93년 7월	2.90E-3	5.40E-3	5.60E-3
'93년 8월	9.40E-4	8.90E-4	9.20E-4

6. 7월 각 저장수조의 방사능 농도는 Pool 9402 > Pool 9403 > Pool 9401순으로 최대허용치의 2.7~5.6배 높게 나타났다. 결합핵연료 저장후 2달(6, 7월)동안 계속해서 24시간 수처리 공정을 가동하였으나 계속해서 높은 방사능을 나타내었으며 8월달에는 총방사능이 허용치이하로 유지되었다. 따라서, 결합핵연료의 저장에 따른 일시적인 비정상상태에서는 지속적인 운전이 요구된다. 그러나 3년동안에 총방사능 농도의 평균치는 6.3×10^{-3}

$\mu\text{Ci/ml}$ 로 허용치이하를 나타내었다. 다음은 각 기능을 달리하는 3개의 수조에 대한 3년동안의 총방사능 농도를 그림 2에 나타내었다. 3년동안 각 수조의 총방사능 농도의 평균치는 Pool 9402(저장조)에서 $6.2 \times 10^{-4} \mu\text{Ci/ml}$ 으로 가장 높게 나타났으며 그 다음은 Pool 9403(검사 및 해체조)으로 $5.9 \times 10^{-4} \mu\text{Ci/ml}$, Pool 9401(하역조)에서 $5.4 \times 10^{-4} \mu\text{Ci/ml}$ 으로 가장 낮게 나타났다. 그러나, 수조의 기능과는 상관없이 거의 동일한 방사능을 나타내는데 이는 핵연료집합체를 하역조에서 저장조로 이동 그리고 저장조에서 검사 및 해체조로 이동시에 각 수조를 연결하는 수문을 통해 각 수조에 있는 저장수간의 혼합에 의한 것으로 생각된다. 그림 3은 94년에서 95년말까지 주요 방사성핵종인 Cs-137, Cs-134, Co-60의 방사능 농도를 월별로 나타낸 것으로 2년동안 Cs-137의 농도는 다른 두 핵종보다 항상 높게 나타났으며 평균방사능 농도는 $1.19 \times 10^{-4} \mu\text{Ci/ml}$ 였으며 그 다음으로는 Cs-134가 $6.80 \times 10^{-5} \mu\text{Ci/ml}$, Co-60은 가장 낮은 $2.68 \times 10^{-5} \mu\text{Ci/ml}$ 을 보였다. 위의 3종류의 방사성 핵종이 사용후 핵연료 저장조의 총방사능을 거의 결정하는 것으로 2년동안 분석결과에 의하면 Cs-137은 총방사능량의 56%, Cs-134는 32%, Co-60은 12%로 Cs이 총방사능량의 88%를 나타냄을 알 수 있었다. 그리고 수질분석결과는 그림 4에 나타내었다.



저장수의 총방사능농도

허용치 : 1×10^{-3} uCi/ml 이하
 3년간 평균치 : 6.3×10^{-4} uCi/ml

그림 2. 저장수의 총방사능 농도

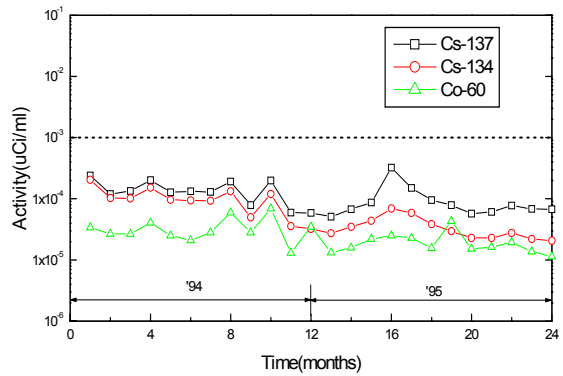
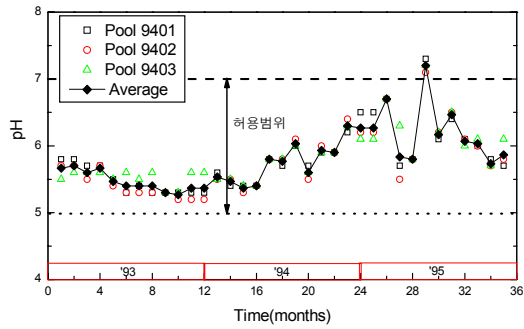


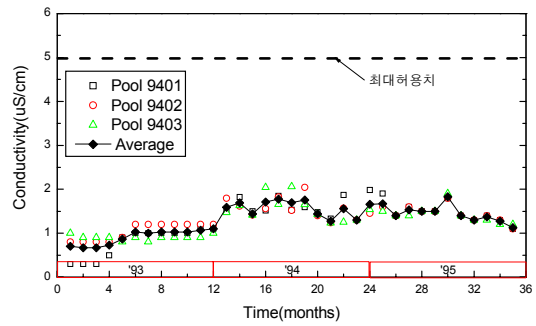
그림 3. 저장수의 핵종별방사능 농도

2) 수질분석결과



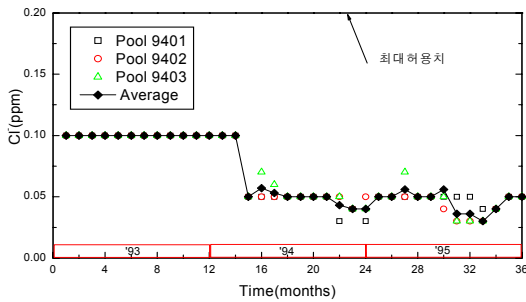
저장수의 pH

허용범위 : 5 - 7
 3년간 평균치 : 5.9



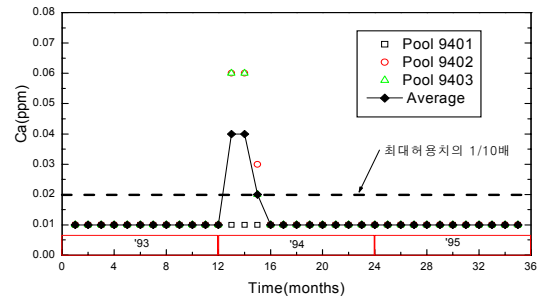
저장수의 전기전도도

허용치 : 5 uS/cm 이하
 3년간 평균치 : 1.3 uS/cm



저장수의 Cl

허용치 : 0.2ppm 이하
3년간 평균치 : 0.06ppm



저장수의 Ca 농도

허용치 : 0.2 ppm이하
3년간 평균 : 0.013 ppm

그림 4. 수처리공정의 pH,전기전도도,Cl-.Mg의 농도변화

3) 대체 이온교환수지의 제염효율결정 현장시험

현재 사용중인 국산형 이온교환수지의 성능을 판명하기 위하여 아래의 표 4와 같은 실험조건으로 제염효율을 구하였다. 현재 원자력 발전소나 조사후 시험시설 수처리 공정에 사용되는 수지는 대부분 재생용 수지가 아니고 일정한 기간 사용한 후 그 수지에 대한 제염효율을 판정하여 교체하는 수지이다. 수처리 공정의 저장수의 처리용량 한계는 제염효율로서 알 수 있는데, 일정기간 사용후 정화장치를 거쳐나온 정화된 물의(effluent)의 방사능을 측정하고, 정화장치로 들어가는(feed) 물의 방사능을 비교하여 제염효율(decontamination efficiency)를 구할 수 있는데 다음식과 같이 계산된다. 수처리 공정의 저장수의 처리용량 한계는 제염효율로서 알 수 있는데, 일정기간 사용후 정화장치를 거쳐나온 정화된 물의(effluent)의 방사능을 측정하고, 정화장치로 들어가는(feed) 물의 방사능을 비교하여 제염효율(decontamination efficiency)를 구할 수 있는데 다음식과 같이 계산된다.

$$DE = \frac{\text{Feed Concentration} - \text{Effluent Concentration}}{\text{Feed Concentration}}$$

여기서 제염효율의 음의 값을 나타낼 때는 정화된 물의 방사성 물질 오염도가 정화되기전 물의 오염도 보다 높은 것을 의미하며, 이것은 이미 수지에 흡착된 이온이 다른 이온(친화력이 높은 이온)에 의해 탈착되는 것을 의미하기 때문이다. 따라서 DE의 값이 음

의 값을 나타낼 때는 이온교환수지를 재생시켜 주거나 교체하여야 한다. 그리고 DE의 값이 0에 도달할때는 저장수의 정화전.후의 오염도가 차이가 없음을 보여주는 것으로서 이온교환수지의 정화 효율 기능이 거의 없어진다는 결론이다. 이온교환수지의 교체를 판명하기 위해서 저장조의 제염효율을 구하기 위해서 약 57,000m³의 저장수를 정화한후인 1994년 6월 1일부터 시작하여 총 100시간 운전하였다. 시료를 20시간마다 채취하여 분석한 방사능 농도와 제염효율을 계산한 결과를 표 5에 나타내었다. 표 5에서 볼 수 있듯이 57,000m³의 저장수를 처리한 후에 400m³을 더 처리하였을 때도 Co-60의 제염효율은 0.997, Cs-137의 제염효율은 0.996로 매우 높게 나타났다. 시험초기에서 2,000m³의 저장수를 처리한후에 제염효율의 상대적인 비는 Co-60의 경우에는 0.998, Cs-137은 0.994로 변화가 거의 없었으며 Cs-137이 Co-60보다 제염효율이 약간 저하됨을 알 수 있었다.

표 4. 수처리공정에서 제염효율결정 시험조건

처리대상	저장물(9402)	
운전시간	총 100 hr	
시료채취 주기	20 hr	
폐액처리 유량	20 m ³ /hr	
사용된 이온교환 수지	양이온	SK-1B (국산형)
	음이온	SA-10A (국산형)
분석항목	Co-60, Cs-137의 방사능농도	
제염효율	$\frac{\text{Feed} - \text{Effluent}}{\text{Effluent}} \times 100$	
	제염효율 \geq 양의 값 : 계속 사용 제염효율 \leq 음의 값 : 수지교체	

표 5. 제염효율 시험 결과

Time (hr)	Radionuclides	Radioactivity ($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)		Decontamination Efficiency
		Feed	Effluent	
20 (200m ³)	Co-60	4.73×10^{-6}	1.46×10^{-8}	0.997
	Cs-137	2.46×10^{-5}	9.55×10^{-8}	0.996
40 (800m ³)	Co-60	4.33×10^{-6}	1.38×10^{-8}	0.997
	Cs-137	2.23×10^{-5}	8.45×10^{-8}	0.996
60 (1,200m ³)	Co-60	3.48×10^{-6}	1.29×10^{-8}	0.996
	Cs-137	1.81×10^{-5}	7.38×10^{-8}	0.996
80 (1,600m ³)	Co-60	3.45×10^{-6}	1.23×10^{-8}	0.996
	Cs-137	1.41×10^{-5}	6.38×10^{-8}	0.995
100 (2,000m ³)	Co-60	2.54×10^{-6}	1.20×10^{-8}	0.995
	Cs-137	6.29×10^{-6}	6.59×10^{-8}	0.990

5. 수처리 공정 개선 실험

가) 실험재료

실험에 사용한 이온교환수지의 특성은 표 6에 나타내었으며, Doullite -C20은 SGN사에 추천한 유기이온교환수지로서 92년까지 사용되었으며, 삼양사의 SK-1B은 수처리공정의 국산화의 일환으로 현재 사용되고 있다. Durasil-230은 1977년 미국의 National Patent Development Coporation사에 의해서 개발한 선택성 이온교환수지로서 세슘에 대한 제거효율이 높다고 알려져 있다. 그리고 Durasil-230은 알루미늄 실리케이트계 화합물로 흔히 제올라이트라 불리는 물질이며, Diaproism사의 Duolite-C20은 방사성 폐액 처리나 수정화 공정에 널리 사용되어온 수지이며 SK-1B는 삼양사에서 일본 합작으로 생산한 수지이다. 이들 두 가지 수지는 강산성 양이온 교환수지이다. 대부분의 단독으로

사용되기보다는 강염기성 음이온 교환수지와 혼합된 형태로 사용된다. 그리고 Duolite-C20은 Na⁺형이기 때문에 H⁺형으로 만들어 주기 위해 3ml의 HCl 용액을 0.5 ml/min의 유속으로 이온교환수지관에 통과시킨 후 다시 500ml의 증류수를 통과시켜 수지를 세척하여 H⁺형으로 만들어 사용하였다.

나) 실험대상 폐액

본 실험에 사용한 시료로는 사용후핵연료 저장수를 사용하였다. 시료의 비방사능 (specific activity)은 Cs-137은 $4,044 \times 10^{-5} \mu\text{Ci/ml}$, Cs-134는 $9.71 \times 10^{-6} \mu\text{Ci/ml}$, 그리고 Co-60은 $5,560 \times 10^{-6} \mu\text{Ci/ml}$ 였다. 3가지 이온교환수지의 이온교환용량이 약 2.0meq/ml 이므로 Co²⁺ 이온에 의한 Cs⁺ 이온의 탈착 결과를 짧은 시간에 알기 위해서 비방사성의 Co와 Cs을 시료에 첨가하였다. 첨가한 Co²⁺와 Cs⁺은 CoCl₂·6H₂O와 Cs를 사용하였으며, 이는 2ℓ의 시료내에 함유되어 있는 세슘이온이 1ml의 이온교환수지에 의해서 이온교환용량이 완전히 포화상태가 되도록 15ℓ의 시료를 만들어 사용하였다.

다) 실험장치 및 방법

실험장치에 대한 개략도는 그림 5에 나타내었으며 이온교환수지칼럼을 클램프에 고정시킨 후 시료를 peristaltic 펌프를 사용하여 1 ml/min의 일정한 유속으로 흐르게 하여 연속 공정으로 시료를 수지층으로 통과시켰다. 시료채취는 2시간 마다 100ml를 채취하여 시료의 방사능농도 분석은 화학분석부서에 의뢰하여 분석하였다.

표 6.공정개선 실험에 사용된 이온교환수지의 특성

성분	수지의 종류	삼양사이온 교환수지	Diaprosimsa 이온교환수지	Duratek사 이온교환수지
		SK-1B	Doullite-C20	Durasil-230
겉보기 밀도(gr/ℓ)		825	744	650
수분 (%)		43 ~ 50	50.1	-
유효경 (mm)		0.4 ~ 0.6	0.5 ~ 0.6	20×50 mesh
이온교환용량 (meq/ml)		2.0	2.0	2.0
이온형		H ⁺ 형	Na ⁺ 형	-
재질		유기이온교환수지	유기이온교환수지	무기이온교환수지

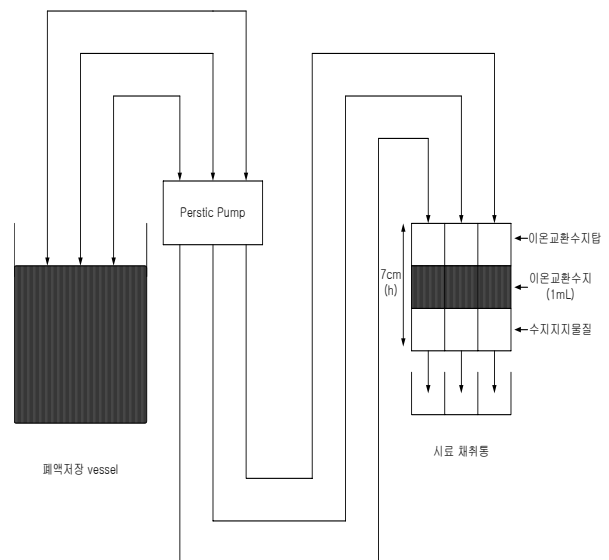


그림 5. 공정개선에 사용된 실험장치

라) 결과 및 고찰

1) Cs-137의 흡착거동

양이온교환수지의 종류에 따른 Cs-137의 제염효율을 그림 6에 나타내었다. 그림에서 종축에 나타낸 제염효율은 아래와 같은 식에 의해서 구하였다.

$$DE = \frac{\text{Feed Concentration} - \text{Effluent Concentration}}{\text{Feed Concentration}}$$

여기서 제염효율이 0인 경우에는 공급액의 방사능 농도와 유출액의 방사능 농도가 같으며 음의 값인 경우는 수지에 이미 흡착된 Cs-137이 탈착됨을 의미한다. Duolite-C20의 경우에는 1000ml, SK-1B는 1250ml, Durasil-230인 1500ml의 폐액 처리시까지 Cs-137이 1ml의 수지에 모두 흡착되고 있음을 알 수 있다. Duolite-C20은 1000ml부터 흡착력이 감소하기 시작하고 2250ml에서는 전혀 흡착이 이루어지지 않으며 이후부터 Cs-137이 탈착됨을 알 수 있다. SK-1B는 1250ml부터 흡착력이 감소하기 시작하여 2500ml 이후부터는 Cs-137이 탈착됨을 알 수 있다. 반면에 Durasil-230의 경우에는 그림 6에서 보는 바와 같이 폐액처리 부피가 증가하여도 Duolite-C20, SK-1B와는 달리 매우 지속적인 흡착력을 보인다. Durasil-230은 1500ml 부터 2500ml까지 흡착능력이 급격히 감소하였다가 2500ml에서 부터 6000ml까지는 완만하게 감소하였으며 6000ml에서는 더 이상의 흡착이 이루어

어지지 않음을 알 수 있었다. 즉 각 수지의 제염효율이 0인 값에서 폐액처리 부피는 Duolite-C20은 2250ml, SK-1B는 2500ml, Durasil-230은 6000ml였다. 동일한 방사능 농도의 실제 저장수인 경우에 SGN에서 권고한 Duolite-C20보다 SK-1B는 1.1배, Durasil-230은 2.7배 더 처리할 수 있음을 보였다.

2) Co-60의 흡착거동

Co-60의 흡착 실험결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 보면 Co-60은 Cs-137과는 달리 3종류의 이온교환수지에 대하여 모두 2250ml까지는 수지 1ml 모두 흡착되었으며 2250ml 이후부터 흡착력이 감소하기 시작하였으며 Duolite-C20은 4750ml, SK-1B는 5,000 ml, Durasil-230은 5250ml에서 더 이상의 흡착이 이루어지지 않음을 알 수 있다. 즉 Co-60에 대한 각 이온교환수지의 처리용량은 Durasil-230>SK-1B>Duolite-C20순으로 나타남을 알 수 있다.

3) 무기이온교환수지 사용

Durasil-230과 같은 무기이온교환수지는 Duolite-C20 및 SK-1B 보다 Cs-137 및 Co-60에 대하여 우수한 흡착능력을 가짐을 알 수 있었다. 또한 결함핵연료 저장에 따라

발생되는 방사성 핵종의 대부분은 Cs으로 Duolite-C20과 SK-1B보다 약 2.7배의 저장수를 더 처리할 수 있기 때문에 이를 대체하여 사용함으로써 결함핵연료의 하역 저장시에 생길 수 있는 장기간의 저장수의 처리기간의 단축과 또한 유기이온교환수지 폐기물의 고화처리의 어려움 뿐만 아니라 고화체의 팽윤현상을 방지할 수 있을 것으로 생각된다.

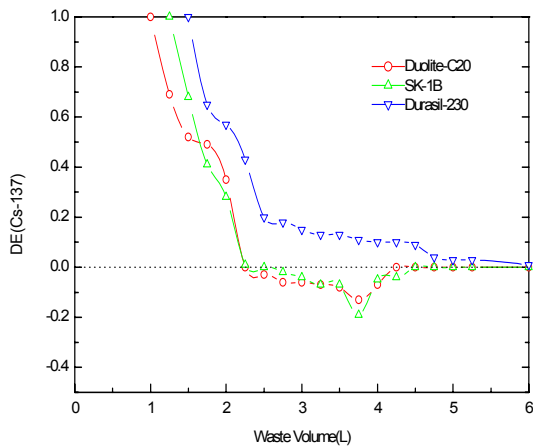


그림 6. Cs-137의 흡착거동

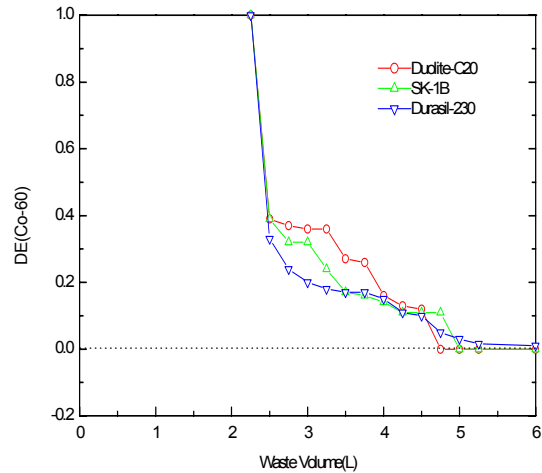


그림 7. Co-60의 흡착거동

3) 무기이온교환수지 사용

Durasil-230과 같은 무기이온교환수지는 Duolite-C20 및 SK-1B 보다 Cs-137 및 Co-60에 대하여 우수한 흡착능력을 가짐을 알 수 있었다. 또한 결함핵연료 저장에 따라 발생하는 방사성 핵종의 대부분은 Cs으로 Duolite-C20과 SK-1B보다 약 2.7배의 저장수를 더 처리할 수 있기 때문에 이를 대체하여 사용함으로써 결함핵연료의 하역 저장시에 생길 수 있는 장기간의 저장수의 처리기간의 단축과 또한 유기이온교환수지 폐기물의 고화처리의 어려움 뿐만 아니라 고화체의 팽윤현상을 방지할 수 있을 것으로 생각된다.

6. 공정개선

기존의 수처리 공정도와 개선할 수처리 공정도를 그림 8에 나타내었다. 기존의 수처리 공정은 앞서도 말한바와 같이 분말형 혼합이온교환수지를 사용하여 불용성 입자 및 crud를 여과하고 양이온교환탑은 결함핵연료의 주요 방사성 핵종인 Cs-137, Cs-134, Co-60을 제거하며 음이온교환수지탑은 주로 보충수 중에 내재된 Cl⁻ 이온을 제거하기 위해 사용된다. 개선된 공정의 여과기는 기존 공정과 동일하며 기존의 양이온교환탑을 Cs의 흡착능력이 우수한 Durasil-230으로 대체하고 음이온교환탑은 혼합입상 이온교환수지를 사용하여 Co-60, 및 Cl⁻을 제거하므로 효과적인 운전이 기대된다.

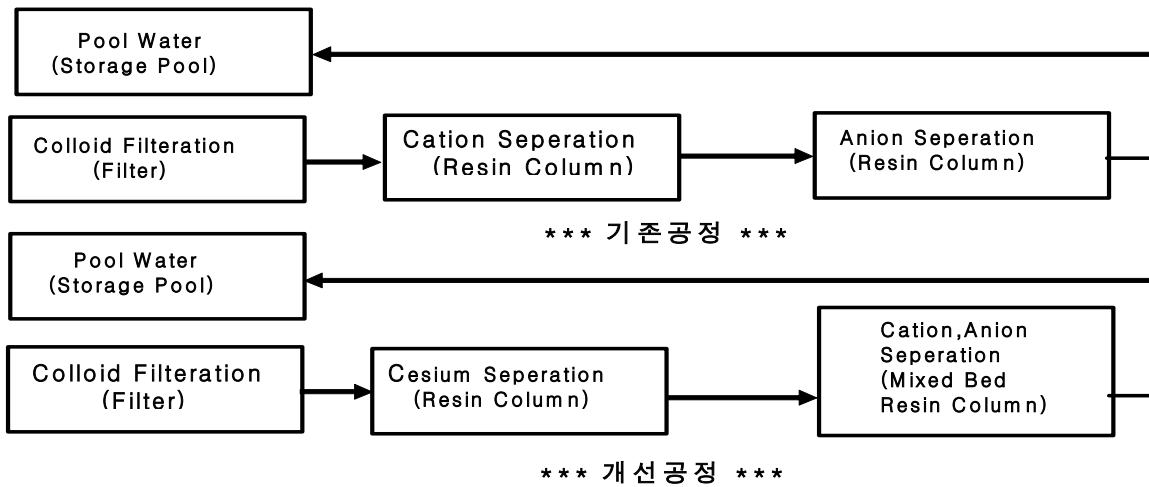


그림 8. 기존 및 개선 수처리공정도

7. 결 론

조사후시험시설의 사용후핵연료 저장수조내에서 핵연료의 취급시에 저장수의 투명성이 유지되어야 하며 또한 결함핵연료로부터 누출되는 방사성 핵종을 제거하여 시험자의 방사선 피폭을 최소화하여 원활한 작업이 이루어 지도록 해야한다. 최근 3년동안 수처리공정의 운전경험을 즉, 국산 대체이온교환수지의 특성분석, 방사능 농도 및 수질분석자료, 실공정에서 국산으로 대체한 이온교환수지의 제염효율도 측정하여 그 결과들을 비교평가 하였으며, 또한 세슘이온에 대해 우수한 흡착제로 알려진 무기이온교환수지(Durasil-230)와 현재 사용중인 유기이온교환수지(SK-1B)의 흡착거동실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

가) 수처리 공정의 운전경험

1) 기존 및 국산 대체 이온교환수지의 특성 분석

국산 대체이온교환수지인 삼양사의 양이온교환수지(SK-1B, H⁺형), 음이온교환수지(SA-10A, OH⁻형)는 외산인 기존의 Duolite-C20(Na⁺형), Duolite- A1 01(Cl⁻형)와 이온교환용량은 거의 동일하며 겉보기 밀도, 수분함량에 차이가 있으나 이는 이온형태에 의한 것으로 오히려 국산제품은 이온교환수지를 사용하기전에 전처리가 요구되지 않는다.

2) 방사능 농도분석

3년동안 약 120,000m³의 방사능을 함유한 저장수를 이온교환수지에 의해 정화처리하였다. 운전기간동안 '93년 6월에 사용후 결함 핵연료집합체 1개가 추가저장되었으며 약 2달간 방사능 농도가 규정치인 1x10⁻³μCi/ml이상으로 나타났으나 3개월째 정화되었으며 그 동안에 이온교환수지의 재생또는 교체는 없었다. 총방사능 농도는 년경평균 1.44x10⁻⁴~1.47x10⁻³μCi/ml였으며, 3년간 평균치는 6.3x10⁻³μCi/ml으로 허용치이하였다. 방사성 핵종분석에 의하면 Cs-137은 총방사능량의 56%, Cs-134는 32%, Co-60은 12%로 Cs이 총방사능

량의 88%를 나타냄을 알 수 있었다.

3) 수질분석

- pH : 연간평균 pH는 5.5~6.2사이로 허용범위인 5~7사이에 유지되었다.
- 전기전도도 : 연간평균은 0.91~1.6 μ S/cm로 허용치인 5 μ S/cm이하였다.
- Cl⁻의 농도 : 연간평균 농도는 0.01~0.1 μ g/ml으로 허용치인 0.2 μ g/ml이하였다.
- Ca, Mg의 농도 : Ca의 연간평균농도는 0.01~0.02 μ g/ml, Mg는 0.01 μ g/ml으로 모두 0.2 μ g/ml이하였다.

4) 대체이온교환수지의 제염효율결정 현장시험

57,000m³의 저장수를 처리한 후에 400m³을 더 처리하였을 때도 Co-60의 제염효율은 0.997, Cs-137의 제염효율은 0.996로 매우 높게 나타났다. 2,000m³의 저장수를 처리한후에 제염효율의 상대적인 비는 Co-60의 경우에는 0.998, Cs-137은 0.994로 변화가 거의 없었으며 Cs-137이 Co-60보다 제염효율이 약간 저하됨을 알 수 있었다.

나) 수처리 공정 개선 실험

1) Cs-137의 제염효율

각 수지의 제염효율이 0인 값에서 폐액처리량은 Duolite-C20은 2250ml, SK-1B는 2500ml, Durasil-230은 6000ml 였다. 동일한 방사능 농도의 저장수에 대하여 SGN이 권고한 Duolite-C20보다 SK-1B는 1.1배, Durasil-230은 2.7배 더 처리할 수 있음을 알 수 있었다.

2) Co-60의 제염효율

처리용량은 Durasil-230은 5250ml, SK-1B는 5,000ml, Duolite-C20은 4750ml의 순으로 나타났다.

다) 공정개선

기존의 양이온교환탑에 Cs의 흡착능력이 우수한 Durasil-230으로 대체하고 음이온 교환탑에는 혼합입상 이온교환수지를 사용하여 Co-60, 및 Cl⁻을 제거하므로써 효과적인 운전이 기대된다.

참고문헌

1. IAEA, "Long term wet spent nuclear Fuel Storage" IAEA-TECDOC-418(1987)
2. Guide book on Spent Fuel Storage, IAEA, T.E 240(1984)
3. Guide book on Spent Fuel Storage, IAEA, T.E 240, Second Edition (1991)
4. EPRI "Pretreatment and Selective Materials for Improved Processing of PWR Liquid Radioactive Wastes", EPRI-5786(1988)
5. Y.Ogata., T.Shimizu and H.Okamoto, Final Coordination Meeting onBEFAST-II, Vienner, March 18.(1991)

7. IAEA Specialist's Technical Meeting on Behaviour of Used Fuel Assemblies at Long-Term Storage Conditions(BEFAST-II) Vienna, March(1991)
8. PWR Water Chemistry, 한전원자력연구원(1982)
10. 삼양사 다이아 이온 기술 안내, 삼양사
11. Rohm and Hass PHILADELPHIA.PA 19105, September(1993)