'97 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

PWR 불시정지시 냉각재화학 변화에 따른 화학제어 방향 도출

성기웅 · 나정원 · 구제휴
한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

성기방 · 강덕원
전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

정흥호
충남대학교
대전광역시 유성구 궁동 220

요 약

PWR 원전 계획 예방정비 기간 중에는 Crud 제거를 위한 정지화학 제어가 수행되고 있으나, 불시정지시 화학제어에 대한 접근은 거의 전무하다. 이에, 정지시 냉각재화학 변화에 따른 Nickel Ferrite의 안정성에 대해 검토하고, 불시정지시 냉각재 화학제어의 방향을 도출하였다. 계획정지 화학제어가 가능한 불시정지시에는 Nickel Ferrite 용출 증대를 위한 조기 붕산화와 고농도 용존수소 (Fig. 1 참조) 유지 및 산성-산화 단계의 도입이, 적용이 불가능한 경우에는 Nickel Ferrite 용출 억제를 위한 붕산화 연기 및 용존수소의 저농도 유지가 타당할 것이다.

1. 서 론

PWR 원전은, 계획 예방정비 기간중에 일차계통 냉각재내 Crud를 단시간 내 효과적으로 제거하고 계통내 방사선량을 감소시켜 작업자의 방사선 피폭을 저감화하기 위해, 정지시 일차측 수화학 제어에 대한 지침을 국내와 미국 및 일본을 중심으로 개발하고 있다. 그러나, 원자로 불시정지시 냉각재 화학제어에 대한 접근은 거의 전무한 실정이다. 본 연구에서는, 정지시 일차계통 냉각재 화학조건에서의 주요 화학반응 및 Crud 주성분인 Nickel Ferrite의 안정성을 검토하고, 불시정지시 화학인자 제어에서 고려되어야 할 방향을 도출하였다.

2. 정지화학 제어시 일차계통 냉각재화학 특성의 해석

PWR 원자로 정지화학 제어시 냉각재화학은 산성-환원 및 산성-산화 단계로 대별된다. 방사선량 기여도가 큰 ^{58}Co 및 그 제원인 니켈은 산성-환원 분위기에서 Nickel Ferrite로부터 금속상태로 환원되고 산성-산화 분위기에서 양이온으로 산화된 후, 이온교환이나 여과에 의해 제거된다.

2.1 냉각재화학의 산성-환원 반응 특성

원자로 정상출력 운전시 일차계통 냉각재화학은 pH 6.9~7.4 및 용존수소 농도 ≥ 25 cc/kg을 유지하고 있으나, 원자로가 정지되면 냉각재 내의 리튬이 < 0.2 ppm으로 제거되고 조기 붕산화에 의해 냉각재 pH가 ~4.8까지 떨어지면서 산성-환원 분위기가 조성된다. 이 단계에서 비화학양론적 Nickel Ferrite는 다음의 주반응에 의해 분해되며, pH에 의존하지 않는다.

$$3Ni_xFe_{(3-x)}O_{4(s)} + 4xH_2 = 3xNi^0 + (3-x)Fe_3O_{4(s)} + 4xH_2O \qquad (1)$$

Nickel Ferrite 격자내에 존재하는 Ni(II)은 Ni(0)의 금속상태로 환원된다. 용존수소를 함유하는 산성-환원 분위기에서의 Nickel Ferrite의 화학적 안정성은 온도와 용존수소 농도의 함수이며, 이를 Rummery는 다음과 같이 수소기체의 평형분압으로 나타내었다.

$$\log p_{H_2} = -9.343 \times 10^2 - 5.102 \times 10^{-2} T \log T + 0.1656 T \qquad (2)$$

여기서, p_{H_2}는 수소가스의 분압 (Pa)이며, T 는 절대온도 (K)이다. 이 식으로 계산한 $NiFe_2O_4$의 안정도 곡선을 정지운전 모드와 함께 도시하면 Fig. 1과 같다. Nickel Ferrite의 실제 성분비 x는 0.4~0.6으로 알려져 있으며 Fig. 1의 곡선보다는 다소 높게 나타난다. 이 반응수율을 크게 하려면, 용존수소 농도가 Nickel Ferrite의 안정도 곡선보다 높게 유지되어야 하며, 환원시간을 충분하게 제공하여야 한다. 용존수소 농도가 ≥ 25 cc/kg일 때에는 이 반응이 150 ℃ 부근에서 가장 잘 일어나는 것으로 보고되고 있다.

2.2 냉각재화학의 산성-산화 반응 특성

산성-환원 단계를 거치고 냉각재 내의 용존수소는 < 5 cc/kg으로 탈기되고 과산화수소가 주입되면서 냉각재화학은 산성-산화 분위기로 바뀐다. 과산화수소는 냉각재내 금속산화물을 촉매로

하여 산소로 분해되며, 이 산소는 반응식 (3)과 같이 분해된 Ni(0) (및 Co(0))를 빠르게 산화시키는 동시에, Nickel Ferrite가 더 이상 분해되는 것을 억제하기도 한다.

$$Ni^0 + 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 = Ni^{2+} + H_2O \qquad (3)$$

생성된 Ni^{++} (및 Co^{++})는 Nickel Ferrite로부터 냉각재 내로 용해되며, 정화계통의 이온교환 기능에 의해 제거된다. 이 반응수율은 반응온도와 Ni(0) (및 Co(0)) 및 과산화수소의 주입량에 의존하게 되며, 최근 국내 및 해외 원전에서는 이 반응온도를 60 ℃로부터 82 ℃로 높혀서 적용하고 있다.

2.3 냉각재화학의 산성-용해 반응 특성

원자로 정지 이후의 냉각재화학은 Fig. 1와 같은 산성-환원 분위기를 조성하게 되며, 이 상태에서 Nickel Ferrite의 용존수소에 의한 산성-환원과 더불어, 수소이온의 참여에 의해 Nickel Ferrite가 니켈이온으로 직접 분해되는 반응식 (4)와 같은 산성-용해 반응이 일어난다.

$$Ni_xFe_{3-x}O_{4(s)} + 2xH^+ + \frac{x}{3}H_2 = xNi^{2+} + (1-\frac{x}{3})Fe_3O_{4(s)} + 4\frac{x}{3}H_2O \qquad (4)$$

이와 더불어, 반응식 (5)의 용존수소가 참여하지 않는 반응이 부분적으로 일어날 수도 있다.

$$MO_x + 2xH^+ = Mi^{2+} + xH_2O \qquad (5)$$

3. 정지화학 제어시 일차계통 냉각재 산성-용해 특성 실험

3.1 산성-환원 분위기에서 Nickel Ferrite의 용해특성 실험

본 연구에서는, 불시정지시 산성-환원 조건에서 가능한 산성-용해 반응식 (4) 및 (5)에 대해 고찰하기 위하여, 수용액 용적을 1.5 ℓ로 한 Autoclave 내 (Fig. 2 참조)에 2000 ppm-B의 붕산과 합성한 $Ni_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ pellet 시료 0.5 g을 주입하고, 150 ℃에서의 수소기체 주입여부가 반응시간에 따른 pH 및 니켈과 철의 용출농도 변화에 미치는 영향을 관찰하였다. 용존수소 농도는 고온수중에서의 수소분압에 관한 Himmelblau 식을 사용하여 결정하였다. 니켈과 철이 이온종으로 용해되는 것을 관찰하기 위하여 용액시료를 채취하여 Furnace-Type AA로 분석하였다.

3.2 Nickel Ferrite의 산성-용해 특성 실험결과 및 불시정지시 냉각재 화학제어의 필요

150 ℃ 및 2000 ppm-B 붕산 수용액 내의 Nickel Ferrite 용해반응계에서 수소기체 주입여부에 의해 변화되는 용액내 $pH_{25℃}$ 및 니켈과 철의 용출농도는 Fig. 3과 같이 나타났다. 용액내 $pH_{25℃}$는 수소기체 주입여부에 관계없이 반응초기 10 분 이내에 크게 증가하다가 그 후 거의 일정하므로서, 수소기체 주입여부가 반응식 (1)에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. 용액내 니켈 및 철의 농도는 반응시간에 따라 증가하였으며, 용존수소가 없는 경우가 수소기체 주입시 보다 더 크게 나타났다. 이는, 원자로 정지시 산성-환원 조건에서 Nickel Ferrite의 환원반응 이외에도 반응식 (4)나 (5)와 같은 산성-용해 반응이 일어날 수 있기 때문에, 불시정지시에도 냉각재 화학의 제어가 필요하다는 것을 의미한다고 할 수 있다.

4. 불시정지시 냉각재 화학제어 방향의 도출

고농도 붕산 수용액에서의 Nickel Ferrite 용해실험 결과 및 계획정지 화학제어시 냉각재화학의 변화에 대한 해석를 배경으로 불시정지시의 냉각재 화학제어 방향을 도출하였다. 원자로 불시정지시에는, 계획정지 화학제어에 준하는 냉각재 화학제어가 가능한 경우와 그렇지 못한 경우로 대별되며, 이는 원자로 가동중지의 사유와 목적에 따라 결정된다.

4.1 계획정지 화학제어가 불가능한 경우의 불시정지시 냉각재화학의 제어

원자로 불시정지시 정지운전 모드가 모드 5까지 진입할 필요가 없을 경우, 냉각재의 온도는 계획정지 화학제어에서의 산성-산화 분위기의 조성을 위한 82 ℃까지 내려갈 수 없다. 이 경우에는 산성-산화 단계가 불가능하기 때문에, 산성-환원 조건들을 억제시켜야 한다. 이를 위해서는, 온도의 하강에 따른 냉각재화학의 변화과정 초기부터 용존수소의 농도를 감소시키므로서, 반응조건이 Fig. 1의 Nickel Ferrite 안정도 곡선 밑으로 유지되도록 하여야 한다. 따라서, 정지운전 모드 4로 진입하기 이전인 고온에서 가능한 한 용존수소 농도가 < 10 cc/kg로 되도록 탈기시킨다. 한편, 반응식 (4) 및 (5)와 같은 산성-용해 반응이 부분적으로 진행되면서 Ni^{++} (및 Co^{++})가 생성되므로, 붕산화를 연기하거나 필요시 배제하는 것이 바람직할 것이다.

4.2 계획정지 화학제어에 준한 불시정지시 냉각재화학의 제어

원자로 불시정지시 정지운전 모드 5까지 진입하고 정지일정에 계획정지 화학제어에 소요되는 시간을 허용할 수 있다고 판단되어 이를 수행하기로 결정한 경우에는, 계획정지 화학제어의 절차를 수행하므로서 반응식 (1)과 (4) 및 (5)와 같은 Nickel Ferrite의 분해를 최대로 유도하여 니켈 및 코발트의 용출 및 제거를 극대화하는 것이 바람직하다. 이 경우에는, 정지운전 모드가 단계적으로 바뀌면서 산성-환원 분위기가 조성되고 Nickel Ferrite의 안정도는 Fig. 1의 불안정 영역으로 이동하게 된다. 따라서, 정지운전 모드 4로 진입한 후에 조기 붕산화와 더불어 약 150 ℃에서 용존수소 요구농도가 6 시간 정도 유지되게 한다. 그 후에 정지운전 모드 5로 진입하면서 82 ℃로 될 때까지도 Nickel Ferrite를 충분히 환원이나 용해하도록 가능하다면 16 시간 정도 유지한다. 이 경우에 Ni^{++} (및 Co^{++})와 같은 용해성 분해생성물과 더불어 Crud Burst에 의해 떨어져 나온 입자성 분해생성물이 제거될 수 있도록 이온교환과 여과의 기능이 수반되어야 한다. 이때 생성된 Ni(0) (및 Co(0))들이 Ni^{++} (및 Co^{++})로 산화되어 다시 이온교환에 의해서 제거될 수 있도록 산성-산화 단계가 필수적으로 수반되어야 한다. 정지운전 모드 5로 진입한 후에 82 ℃에 도달하면 반응식 (3)과 같은 산성-산화 반응을 진행시키기 위해 과산화수소의 주입으로 산소를 공급하여야 하며, 그 양은 잔존 용존수소의 농도와 Ni(0) (및 Co(0))의 양을 고려하여 결정한다.

5. 결 론

PWR 원자로 불시정지시 정지운전 모드에 따라 산성-환원 분위기에서 용존수소 없이도 Nickel Ferrite의 용해반응이 일어나므로, 다음의 정지화학 제어방향이 필요할 것이다. (1) 불시정지 운전모드 5까지 진입하고 정지일정이 계획정지 화학제어 절차를 수행하기로 결정한 경우에는, 조기 붕산화와 고농도 (Fig. 1 참조) 용존수소 유지로 산성-환원을, 82 ℃에서 과산화수소 주입으로 산성-산화를 증대시킨다. (2) 불시정지 운전모드가 모드 5까지 진입하지 않는 경우에는, 산성-환원 반응이 억제되도록 정지운전 모드 4의 진입 전에 용존수소를 < 10 cc/kg로 탈기한다. 두 경우 모두, 용해에 의해 용출된 이온종은 탈염 제거한다.

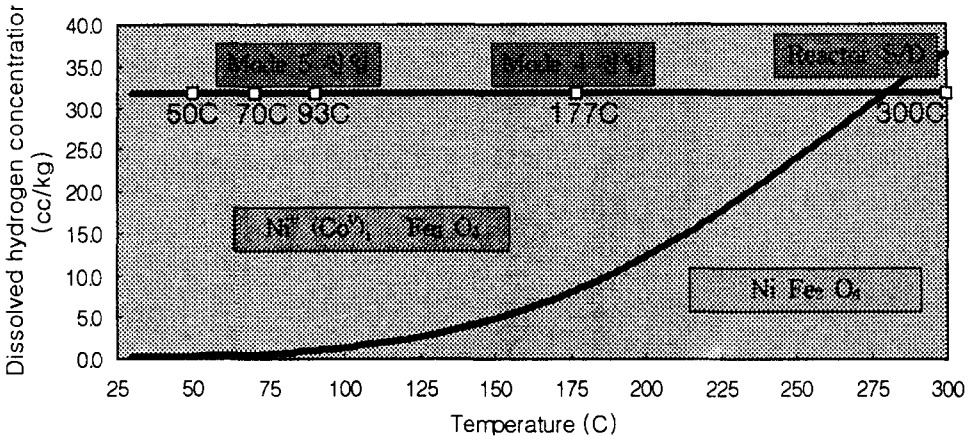
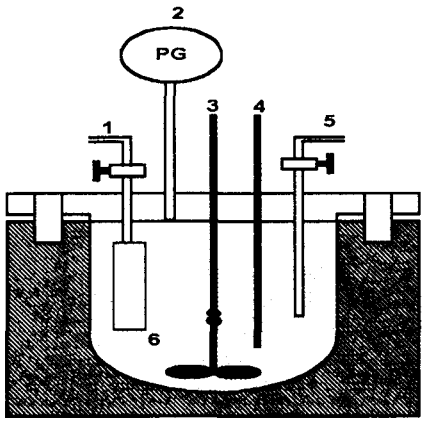


Fig. 1. Approximate stability limits for nickel ferrites dependent upon shutdown modes.



1 : H_2 make up line　　2 : Pressure Gauge
3 : Stirrer　　4 : Thermometer
5 : Sampling line　　6 : Solution
7 : Heater

Fig. 2 Autoclave for treatment of $Ni_{0.6}Fe_{2.4}O_4$.

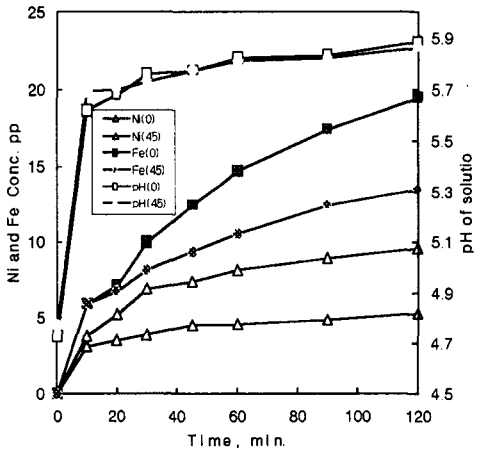


Fig. 3 The pH, Ni and Fe concentration in aqueous 2000 ppm-B boric acid solution with or without 45 cc/kg of dissolved H_2 containing $Ni_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ at 150 ℃.