

PWR 정지시 일차계통 산성-환원 및 산화단계의 용존기체 제어조건

성기웅

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

강덕원, 성기방

전력연구원

대전광역시 유성구 문지동 103-16

정홍호

충남대학교

대전광역시 유성구 궁동 220

요 약

PWR 정지시 일차계통 수화학 제어의 주요대상은 계통표면에 침적된 부식생성물의 주성분인 비화학양론적 니켈(코발트)페라이트로서, 산성-환원 단계에서 용존수소에 의해 Ni^0 (또는 Co^0)로 환원되고 산성-산화 단계에서 용존산소에 의해 Ni^{2+} (또는 Co^{2+})로 산화되어 이온교환기에 의해 제거된다. 본 연구에서는, 니켈 및 코발트 산화물의 25~300 °C 환원 또는 산화반응 시 표준자유에너지의 변화 및 용존수소 또는 용존산소의 요구농도를 계산하여, 원자로 정지시 일차계통수 용존기체의 제어조건을 고찰하였다. 산성-환원 단계의 냉각재 온도인 300~82 °C 범위에서 용존수소가 충분할 경우 열역학적으로 ^{58}Co (또는 ^{60}Co) $Fe_2O_4 \rightarrow Co$ 의 역반응이 억제되므로서 노심외 계통부위 침적이 감소될 수 있기 때문에, 용존수소를 온도에 따라 요구농도 곡선 위로 약간 높게 유지하는 것보다 25~50 cc/kg- H_2O 로 유지하는 방식이 바람직한 반면, 용존산소를 제공하는 과산화수소 농도가 > 2.7 ppm일 때 $NiFe_2O_4 \rightarrow Ni_2O_3(+\alpha-Fe_2O_3)$ 반응이 일어날 수 있기 때문에, 산성-산화 단계에서는 과산화수소의 냉각재 농도를 이보다 낮게 유지하는 것이 바람직하다.

1. 서론

PWR 일차계통 노심내·외 계통재질 표면의 보호성 산화물층 위에는 출력운전 중에 부식생성물이 침적되며, 이들은 정지시 냉각재화학의 변화에 의해 거의 영향을 받지 않는 내부의 영구층 및

쉽게 영향을 받는 외부의 전이층으로 구성되어 있다. 계통내의 모든 부위에서 외부 전이층의 화학적 조성은 다양하지만 주로 비화학양론적 니켈페라이트로 존재하며, $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ 에 의해 생성되는 미량의 ^{58}Co ($T_{1/2} = 74$ 일, 주 γ -에너지 = 810 KeV)를 함유하기 때문에, 정지시 일차계통 수화학 제어에 의해 우선적으로 제거되어야 할 중요한 대상물질이다.

일차계통 냉각재화학은, 출력운전 중에 약 염기성-환원 분위기($\text{pH}_{\text{Taverage}} = 6.9\sim 7.4, \geq 25$ cc- $\text{H}_2/\text{kg-H}_2\text{O}$)로 유지되다가, 원자로 정지 시에 온도하강에 따른 hot-to-cold 핵반응도 증가의 보상 및 저온정지시 음의 반응도 여유의 제공을 위해 봉산이 주입됨에 따라 산성-환원 분위기($\text{pH}_{\text{Taverage}} = 4\sim 5, < 0.2$ ppm-LiOH, > 20 cc- $\text{H}_2/\text{kg-H}_2\text{O}$)로 바뀐다. 이러한 환원분위기는, 핵연료 재장전을 위해 원자로 뚜껑을 개방하기 전에 용존수소가 제거됨에 따라 방사분해에 의한 과산화수소와 산소 등 산화성 화학종의 생성이 억제되지 못하기 때문에, 저온정지 화학이 산성-산화 분위기($\text{pH}_{\text{Taverage}} = 4\sim 5, \text{O}_2$ 용존)로 변화된다.

정지시 냉각재화학의 변화는, 우선적으로 정상운전 화학과 평형을 이루고 있던 부식생성물로부터 방사성 ^{58}Co 를 용해시키는 동시에, 화학적 변화에 따른 crud burst를 야기한다. 이에 따라 정지시 산성-산화 단계에서는 계통개방 전 취출수 정화계통이 가동중일 때 과산화수소를 주입하여 특정한 용해과정을 촉진하고 생성된 이온성 부식생성물을 이온교환에 의해 제거하고 있다.

본 연구에서는, 25~300 °C의 산성-환원 또는 산화 분위기에서 니켈과 코발트 산화물 및 페라이트의 환원 또는 산화반응에서의 온도에 따른 표준자유에너지의 변화 및 용존수소 또는 용존산소의 요구농도를 계산하여 원자로 정지시 일차계통 수화학 제어조건을 고찰하였다.

2. 니켈과 코발트 산화물의 환원 및 산화반응에서의 자유에너지 및 기체농도 계산

니켈과 코발트 및 철의 산화-환원에 대한 표준자유에너지의 변화는 식 (1)으로, 용존수소나 산소의 평형 부분압력은 식 (2)으로 계산하였고, $\delta \Delta G_R^\circ = \pm 15$ kJ, $\delta \log p = \pm 1.37$ 이다 [1].

$$\Delta G_R^\circ (\text{kJ}) = A + B \cdot T \cdot \log T + C \cdot T, \quad (298.16\text{K} < T < 573.16\text{K}) \quad (1)$$

$$\log p_{\text{H}_2 \text{ or } \text{O}_2} (\text{Pa}) = D + E \cdot T \cdot \log T + F \cdot T, \quad (298.16\text{K} < T < 573.16\text{K}) \quad (2)$$

원자로 일차계통 내 수소나 산소의 양은 대개 농도(cc/kg 또는 ppb)로 나타내며, 임의온도의 물속 기체농도(C, mol/kg)는 기체 부분압력(p, MPa)에 대한 Henry 법칙의 상수(H, MPa · kg/mol)로 나타낸 식 (3)으로 구할 수 있다.

$$C (\text{mol/kg}) = \frac{p}{H} \quad (3)$$

3. 니켈과 코발트 산화물의 산성-환원 온도에 따른 용존수소 농도의 제어

표 1과 같은 니켈과 코발트 및 철 화합물의 25~300 °C 환원반응에 대한 표준자유에너지 변화값의 계산결과에 의하면, 용존수소의 농도가 10 cc/kg일 경우 각 반응은 표 1의 방향으로 진행된다. 표 1의 반응식 3, 4, 7 및 8은 특정온도(비교 참조) 이하에서 열역학적으로 정반응으로 진행되며, 용존수소의 요구농도는 단위를 cc/kg로 할 때 그림 1과 같이 나타났다.

α -Fe₂O₃는 극미량의 용존수소 존재 하에서 보다 안정한 Fe₃O₄로 변화하며, CoO는 Co⁰로 변화하는 반면 그중 일부는 표 1의 반응식 1 및 2의 역반응에 의해 안정한 CoFe₂O₄로 전환하기도 한다. 이는, 정지시 산성-환원 단계에서 환원된 ⁵⁸Co⁰(또는 ⁶⁰Co⁰)가 냉각재 계통을 이동하다가 증기발생기 수실내벽과 같은 노심의 계통부위 표면에 CoFe₂O₄의 형태로 침적하므로써 국부적 방사선량률이 증가할 가능성이 있음을 의미한다. NiO는 열역학적으로 쉽게 Ni⁰로 환원되는 반면, NiFe₂O₄는 용존수소가 충분할 경우에만 Ni⁰로 변화한다.

정지시 산성-환원 단계에서 냉각재화학 제어의 주요목표는 용존수소로 니켈(코발트)페라이트를 최대한 환원시켜 Ni⁰(또는 Co⁰) 형태로 전환시키는 것이다. 산성-환원 단계에서의 용존수소 농도는 그림 1의 온도에 따른 요구농도 곡선보다 약간 높게 유지하도록 할 수도 있으나, 이는 열역학적으로 노심의 국부 방사선장의 형성 가능성이 수반될 수 있다. 따라서, 용존수소가 충분히 존재할 때 Ni⁰나 Co⁰가 충분히 생성되는 동시에 CoFe₂O₄의 침적가능성도 억제될 수 있음을 감안하여, 산성-환원기간 중에 용존수소 농도를 25~50 cc/kg[2]로 유지하는 것이 바람직하다고 본다.

4. 니켈과 코발트 산화물의 산성-산화 온도에 따른 용존산소 농도의 제어

표 2와 같은 니켈과 코발트 및 철 화합물의 25~300 °C 산화반응에 대한 표준자유에너지 변화값의 계산결과에 의하면, 용존산소의 농도가 4 ppb일 경우에 각 반응은 표 2의 방향으로 진행된다. 표 2의 반응식 12 및 20을 제외한 나머지의 반응 모두가 미량의 용존산소가 존재하여도 정반응으로 진행된다. 표 2의 반응식 12의 CoFe₂O₄→Co₃O₄(+ α -Fe₂O₃) 반응은 열역학적으로 가능하지 않은 반면, 그 역반응이 일어날 수 있다.

산성-산화 단계에서 용존산소를 제공하는 과산화수소의 농도를 실제적으로 용이하게 제어할 수 있는 농도범위(0.5~10 ppm) 내에 있는 반응은 NiFe₂O₄→Ni₂O₃(+ α -Fe₂O₃) 반응(표 2의 반응식 20 참조) 뿐으로서, 이 반응에서 온도에 따라 요구되는 과산화수소의 농도는 그림 2와 같이 도시되었다. 현재 국내 PWR 원전에서 원자로 정지시 과산화수소 주입온도는 82 °C로서, 이 온도에서 상기의 반응이 요구하는 과산화수소의 농도는 약 2.7 ppm으로 계산되었다.

정지시 산성-산화 단계에서 용존산소 제어의 주요목표는 환원단계에서 생성된 Ni^0 (또는 Co^0)를 이온교환으로 제거되는 이온종 형태, 즉 Ni^{2+} (또는 Co^{2+})으로 산화시키고자 하는 것이다. 따라서, 용존산소의 농도가 클수록 이러한 주반응은 잘 일어날 수 있으나, 과산화수소의 농도가 > 2.7 ppm일 때에는 환원단계에서 반응하지 못한 $NiFe_2O_4$ 가 Ni_2O_3 로 분해되어 입자상태로 냉각재 내에 이동하다가 노심영역에서 ^{58}Co 로 방사화된 후 노심의 계통부위 표면에 재침적될 가능성이 존재한다. 이를 감안하면, 산성-산화 단계의 $82\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 과산화수소의 냉각재 농도는 가급적 < 2.7 ppm로 유지하는 것이 바람직할 것이다.

5. 결론

국내 PWR 원전의 원자로 정지시 일차계통 산성-환원 및 산성-산화 단계에서의 정지수화학 제어조건을 정립하기 위해서는, 각 발전용량과 계통재질 및 운전이력 등 발전소 고유특성과 더불어, 정지시 냉각재화학에 따른 부식생성물의 환원 및 산화에 대한 열역학적 배경이 고려되어야 한다. 본 연구에서는, 니켈과 코발트 산화물 및 페라이트의 환원 및 산화에 대한 표준자유에너지 변화와 용존수소 및 용존산소의 요구농도를 계산하고, 용존수소의 제어방식과 과산화수소의 주입한계를 고찰하였다.

일차계통 냉각재 온도 $300\sim 82\text{ }^\circ\text{C}$ 의 산성-환원 단계에서 충분한 용존수소의 존재는 열역학적으로 ^{58}Co (또는 ^{60}Co) $\rightarrow CoFe_2O_4$ 반응을 억제하여 노심의 국부 방사선장 형성을 저감화할 수 있기 때문에, 전체 환원단계의 온도영역에서 용존수소를 $25\sim 50\text{ cc/kg-H}_2\text{O}$ 로 유지하는 것이, 온도에 따른 요구농도 곡선 위로 약간 높게 유지하는 것보다 바람직한 것으로 나타났다. 한편, 용존산소를 제공하는 과산화수소 농도가 > 2.7 ppm일 때 $NiFe_2O_4\rightarrow Ni_2O_3(+\alpha\text{-Fe}_2O_3)$ 반응에 의한 crud burst가 일어날 수 있기 때문에, 산성-산화 단계에서 국부 방사선장 형성 가능성을 감소시키기 위해서는 과산화수소의 냉각재 농도를 < 2.7 ppm으로 유지하는 것이 바람직하다고 본다.

참고문헌

- [1] T. E. Rummery, Digby D. Macdonald, "Prediction of Corrosion Product Solubility in High-Temperature Aqueous Systems", J. Nuclear Materials, 55, pp. 23~32 (1975).
- [2] C. J. Wood, et al., "PWR Primary Water Chemistry Guidelines - Revision 3", EPRI TR-105714 (1995).

표 1. 니켈과 코발트 및 철 화합물의 용존수소에 의한 고온 환원반응 (+ : 정반응, - : 역반응).

번호	반응	진행 방향*	비고
1	$3 \text{CoFe}_2\text{O}_4 + 4 \text{H}_2 = 3 \text{Co} + 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$	-	
2	$3 \text{CoFe}_2\text{O}_4 + 1 \text{H}_2 = 3 \text{Co} + 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$	-	
3	$1 \text{CoO} + 1 \text{H}_2 = 1 \text{Co} + 1 \text{H}_2\text{O}$	+	$T < 235^\circ\text{C}^*$
4	$3 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 1 \text{H}_2 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$	+	
5	$1 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2 = 3 \text{Fe} + 4 \text{H}_2\text{O}$	-	
6	$3 \text{NiFe}_2\text{O}_4 + 1 \text{H}_2 = 3 \text{Ni} + 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$	-	
7	$3 \text{NiFe}_2\text{O}_4 + 4 \text{H}_2 = 3 \text{Ni} + 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$	+	$T < 200^\circ\text{C}^*$
8	$1 \text{NiO} + 1 \text{H}_2 = 1 \text{Ni} + 1 \text{H}_2\text{O}$	+	$T < 290^\circ\text{C}^*$

* 용존수소 10 cc/kg-H₂O일 때를 예로 함.

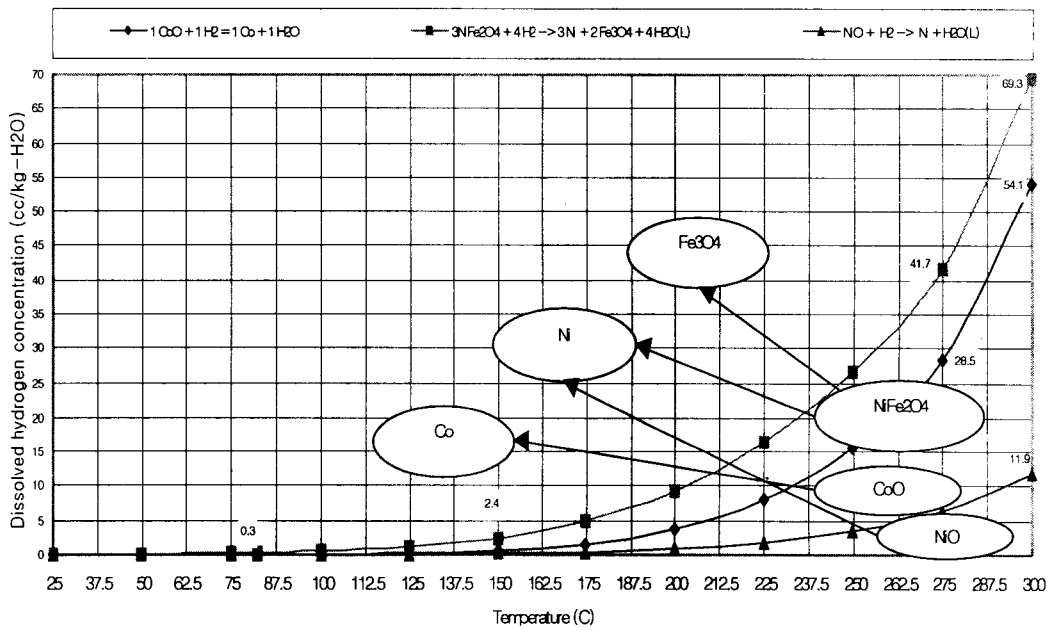


그림 1. 니켈 또는 코발트 산화물 환원반응에서의 온도에 따른 용존수소 요구농도.

표 2. 니켈과 코발트 및 철 화합물의 용존산소에 의한 산화반응 (+ : 정반응, - : 역반응).

번호	반응	진행 방향*	비고
9	$2 \text{Co} + 2 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 1 \text{O}_2 = 2 \text{CoFe}_2\text{O}_4$	+	
10	$3 \text{Co} + 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{O}_2 = 3 \text{CoFe}_2\text{O}_4$	+	
11	$2 \text{Co} + 2 \text{O}_2 = 2 \text{CoO}$	+	
12	$6 \text{CoFe}_2\text{O}_4 + 1 \text{O}_2 = 2 \text{Co}_3\text{O}_4 + 6 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	
13	$6 \text{CoO} + 4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 1 \text{O}_2 = 6 \text{CoFe}_2\text{O}_4$	+	
14	$3 \text{Fe} + 2 \text{O}_2 = 1 \text{Fe}_3\text{O}_4$	+	
15	$4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 1 \text{O}_2 = 6 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+	
16	$2 \text{Ni} + 2 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 1 \text{O}_2 = 2 \text{NiFe}_2\text{O}_4$	+	
17	$3 \text{Ni} + 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{O}_2 = 3 \text{NiFe}_2\text{O}_4$	+	
18	$2 \text{Ni} + 1 \text{O}_2 = 2 \text{NiO}$	+	
19	$6 \text{NiFe}_2\text{O}_4 + 1 \text{O}_2 = 2 \text{Ni}_3\text{O}_4 + 6 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	+	T < 95°C*
20	$4 \text{NiFe}_2\text{O}_4 + 1 \text{O}_2 = 2 \text{Ni}_2\text{O}_3 + 4 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	
21	$6 \text{NiO} + 4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 1 \text{O}_2 = 6 \text{NiFe}_2\text{O}_4$	+	

* 용존산소 4 ppb일 때를 예로 함.

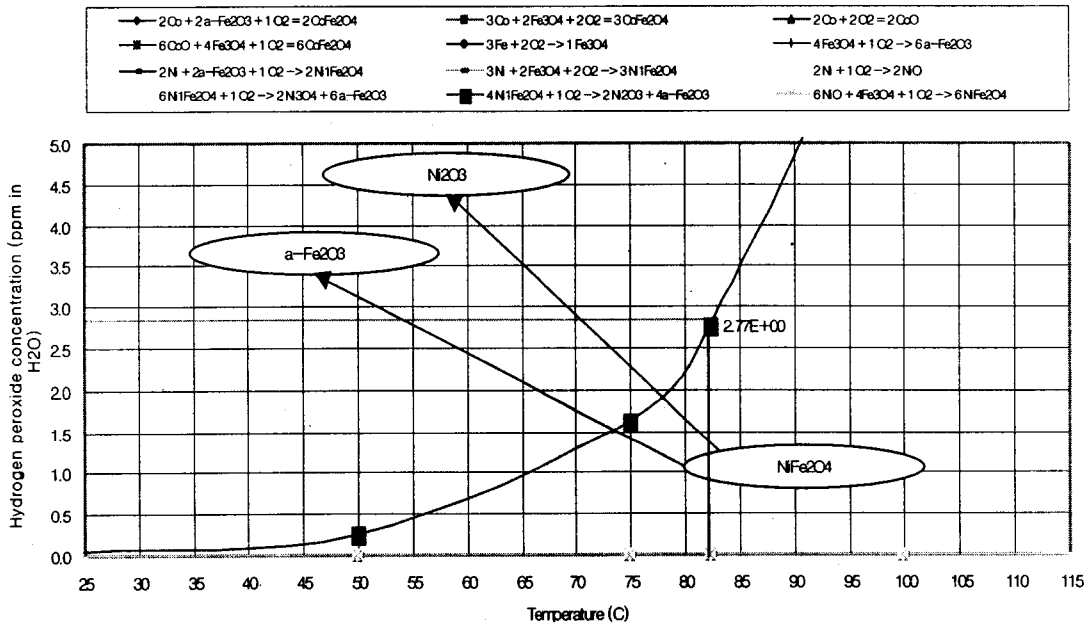


그림 2. $4\text{NiFe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 = 2\text{Ni}_2\text{O}_3 + 4\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 산화반응에서의 온도에 따른 과산화수소 요구농도.