

# 니켈 페라이트의 입자 거동 연구

구희권\*, 박병기\*, 김종영\*, 정은선\*

\*순천향대학교 에너지환경공학과

e-mail: Ku@sch.ac.kr

## A Study on Particulate Behavior of Nickel Ferrite

Hee-Kwon Ku\*, Byung-Gi Park\*, Jong-Yung Kim\*, Eun-Sun Jeong\*

\*Department of Energy & Environmental Engineering, Soonchunhyang  
University

### 요 약

원자로 냉각계의 압력계를 구성하고 있는 재료들의 부식은 재료 표면에 형성되는 산화막, 금속 재료의 구성성분이 용해되어 생성된 가용성 화학종 및 산화물 입자 형태의 부식생성물들을 발생시킨다. 금속합금의 부식에 의한 가용성 화학종 및 입자들의 방출은 원자로 냉각계통에서 노심과 증기발생기를 순환하면서 연료피복관 위에 침전되어 여러 가지 문제를 야기한다.

크러드는 구조재료의 부식에 기인하여 발생한 부식생성물들이 냉각수에 부유하여 떠다니거나 피복관 표면에 침적하여 형성되며 주로 니켈과 철 산화물로 구성되어 있다. 원자로 냉각계통에서 크러드를 최소화하기 위하여 수화학 조건들을 제어하지만 장주기 고연소도 노심에서 AOA 현상을 일으키는 주된 원인이 되고 있다. 피복관 위에 침적되는 크러드는 봉소의 잠복위치를 제공할 뿐만 아니라 냉각수의 압력강하를 증가시키고 피복관의 부식 및 파손 원인을 제공하며 방사선 준위가 증가하도록 한다. 따라서 본 연구에서는 반응속도론적 관점에서 원자로 정지시의 용출 크러드 특성에 대한 연구를 수행하였다.

### 1. 서론

원자로 정지시 냉각계통은 단기간에 물리적 환경(온도, 압력)과 화학적 환경(pH, 산화환원전위, 화학조성)이 급격하게 변화하기 때문에 열역학 평형이 아닌 반응 속도론적 관점의 화학반응이 지배적이다. 현재 국내 및 해외 원전의 정지시 화학처리 공정은 주로 열역학적 평형에 근거하여 개발된 절차를 적용하고 있다. 최근에 개정된 EPRI 수화학 지침서에는 원자로 정지시 화학처리 공기의 단축을 위해 반응 속도론적 관점의 크러드 용출 및 거동 특성의 중요성을 강조하고 있으나 구체적인 데이터를 제시하지 않고 있다. 따라서 원자로 정지시 화학처리 공정의 최적화를 위해서는 단계별 온도, pH, 산화환원 조건에 따라 크러드 용출 특성을 반응 속도론적 관점에

서 고찰하여 최적화된 정지 화학처리 공정의 정립이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 반응속도론적 관점에서 원자로 정지시의 용출 크러드 특성에 대한 평가를 수행하여 원자로 정지시 150°C와 산성-환원 단계의 최적 유지시간에 대한 정보를 획득하고 크러드의 효과적인 용출을 위한 최적의 조건을 확립하고자 한다.

### 2. 실험장치 및 계획

원전의 정지화학 조건에서 크러드는 주로 니켈페라이트로 구성되어 있다. 정지화학이 시행되면 원자로 냉각계통은 정상출력 조건에서 연료재장전을 위한 냉각수의 배수를 위한 수화학 환경으로 짧은 시간 동안 급격하게 변경된다. 이 기간의 수화학적 조건에서 크러드의 거동을 예측하기 위하여 모사장치를

이용한 실험이 필요하다. 본 연구에서는 이러한 실험이 가능하도록 구축된 실험장비를 활용하였다.

### 3. 실험방법

#### 3.1. Test 1(니켈페라이트 시험, 저속 온도하강)

2000ppm B + 0.1ppm Li 용액에 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 의 농도를 6.25×10<sup>-3</sup>ppm으로 유지하였다. 또한 수소 이온농도를 5 cc/kg으로 유지하고 고압펌프로 시료탱크에서 반응기로 2mL/min의 유속으로 시료를 이송하여 반응시켰다. 이 때 온도를 7시간 동안 300℃에서 유지, 10시간 동안 150℃로 감소, 30시간 동안 150℃에서 유지, 10시간 동안 80℃로 감소시키면서 온라인으로 입자크기분포, pH, ORP, 전도도를 측정하였다.

#### 3.2. Test 2 (니켈페라이트 시험, 고속 온도 하강)

2000ppm B + 0.1ppm Li 용액에 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 의 농도를 6.25×10<sup>-3</sup>ppm으로 유지하였다. 고압펌프로 시료탱크에서 반응기로 2mL/min의 유속으로 시료를 이송하여 반응시켰다. 이 때 온도를 4시간 동안 300℃에서 유지, 4시간 동안 150℃로 감소, 12시간 동안 150℃에서 유지, 4시간 동안 80℃로 감소시키면서 온라인으로 입자크기분포, pH, ORP, 전도도를 측정하였다. 이 때 5 cc/kg, 25 cc/kg의 수소 농도 각각에 대해 온도변화 시나리오가 완성하며 온라인 측정을 하였다.

### 4. 실험결과

#### 4.1. Test 1

그림 2는 H<sub>2</sub> gas 5cc/kg일 때 pH, ORP, 전도도, 입자 크기 분포 측정결과를 보이고 있다. 그림 2에서 볼 수 있는 바와 같이 pH는 5.5~6.5, ORP는 -40~-140mV, 전도도는 0~40μS/cm였다. 입자 크기 분포는 7시간 동안 300℃ 유지 시 1~63μm의 다양한 입자들이 분포하였고 10시간 동안 150로 온도 감소 시 초반에는 31~63μm의 큰 입자들이 존재하다가 후반에는 없어지는 것을 볼 수 있었다. 30시간 동안 150℃ 유지 시 초반에는 1~2μm의 입자들이 존재하지 않다가 후반에 생성되는 것을 볼 수 있었다.

#### 4.2. Test 2

그림 3은 H<sub>2</sub> gas 5cc/kg일 때 pH, ORP, Conductivity, Particle size 및 개수 측정결과로 pH는 5.5~6.5, ORP는 70~-200mV, Conductivity는 10~25μS/cm였다. Particle size 및 개수는 4시간 동안 300℃ 유지 시 8~128μm의 다양한 입자들이 분포하였고 4시간 동안 150℃로 온도 감소 시 초반에는 31μm 이상의 큰 입자들이 존재하다가 후반에는 31μm 미만의 작은 입자들이 존재하는 것을 볼 수 있었다. 12시간 동안 150℃ 유지 시 입자크기는 큰 변화가 없었다.

그림 4는 H<sub>2</sub> gas 25cc/kg일 때 pH, ORP, Conductivity, Particle size 및 개수 측정결과로 pH는 6.0~7.0, ORP는 70~150mV, Conductivity는 5~20μS/cm였다. Particle size 및 개수는 4시간 동안 300℃ 유지 시 31~63μm의 큰 입자들이 분포하였고 4시간 동안 150로 온도 감소 시 대부분 입자 크기는 31~63μm였고, 8~16μm의 입자들이 소량 생성되는 것을 볼 수 있었다. 12시간 동안 150℃ 유지 시 입자크기는 큰 변화가 없었다.

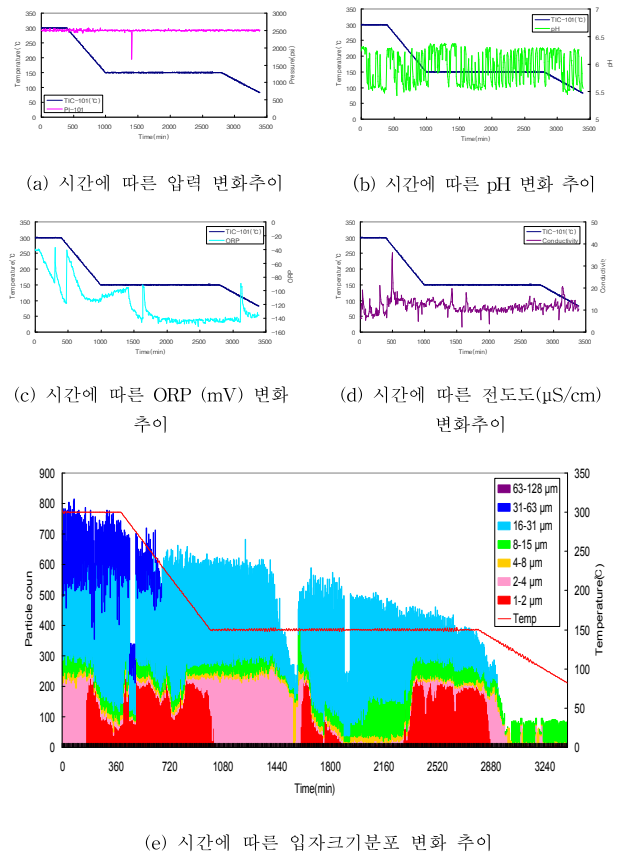


그림 2. 5 cc/kg의 수소농도에서 시간에 대한 (a)압력, (b)pH, (c)ORP, (d)전도도, (e)입자의 크기 및 개수

5. 결론

■수소 농도가 5cc/kg에서 온도 변화에 따른 입자 크기 분포는 온도가 약 2000°C에 도달할 때까지 발생한다. 그러나 수소 농도가 25 cc/kg인 경우 온도 변화에 대한 입자 크기 분포의 변화가 크지 않다.

■5cc/kg 및 25cc/kg의 수소 농도를 가진 경우 온도 변화에 따라 입자 크기가 대표적인 구간으로 대부분의 입자 크기가 균일해지는 경향을 가진다.

참고문헌

[1] PWR Primary water chemistry guidelines, Vol. 1, Rev. 5, EPRI, Palo Alto, CA, TR-105714-V1R5, 2003.  
 [2] A.Tigeras, J-L. Bretelle, E. Decossin, "EDF AOA experience: Chemical and thermal-hydraulic analysis", Int. Conf. on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems", San Francisco, US, 11-14 Oct. 2004.  
 [3] Root cause investigation of axial offset anomaly, EPRI, Palo Alto, CA USA, TR-108320, 1997.  
 [4] P.L. Frattini, P.L. Blok, S. Chauffriat, J. Sawicki, J. Riddle, "Axial offset anomaly: coupling PWR primary chemistry with core design", Nuclear Energy, 2001, 40(2), 123-135.  
 [5] S.I. Abdel-Khalik, "Experimental investigation of the root cause mechanism and effectiveness of mitigating actions for axial offset anomaly in pressurized water reactors", DOE contract number: DE-FG07-02ID14324.

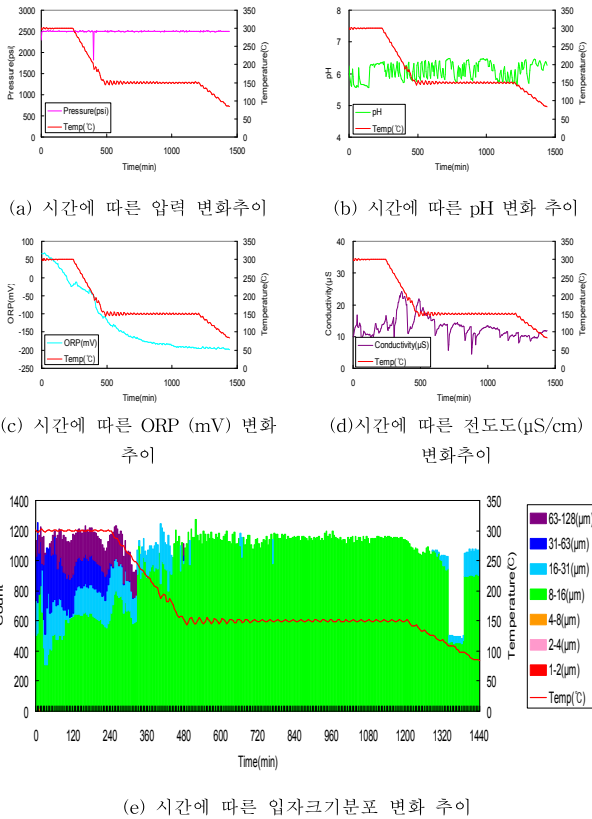


그림 3. 5 cc/kg의 수소농도에서 시간에 대한 (a)압력, (b)pH, (c)ORP, (d)전도도, (e)입자의 크기 및 개수

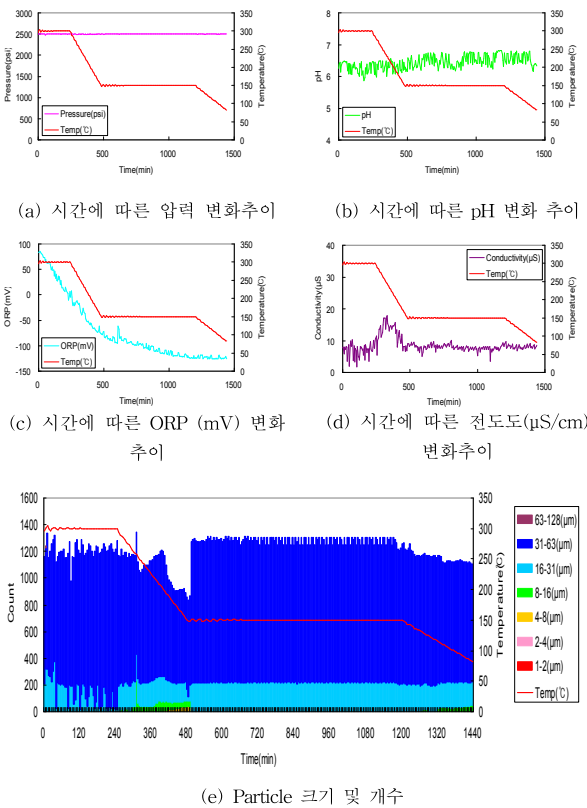


그림 4. 25cc/kg의 수소농도에서 시간에 대한 (a)압력, (b)pH, (c)ORP, (d)전도도, (e)입자의 크기 및 개수