

원전 출력감발 운전에 따른 방사성 부식생성물 거동 분석

성기방

전력연구원

대전광역시 유성구 문지동 103-16

요약

고리 원자력 1호기 14주기('95년도) 운전기간 중 증기발생기 세관 열전달 용량 저하로 전출력 운전 기간동안 정격출력보다 15% 감발 운전한 경험이 있었는데, 이 기간중 냉각재내 방사성 부식생성물(CRUD) 농도가 약 80% 감소됨을 발견하였다. 이때 출력감소 비율보다 많은 CRUD 감소 현상 규명을 위해 냉각재 수질관리인자와 EPRI 피복재 부식모델인 PFCC코드를 사용한 피복재 산화물 두께변화 등을 비교한 결과, 운전중 용출되는 방사성 부식생성물은 핵연료 표면의 피복재 산화물에 흡착된 Co핵종이 피복재 산화물 이탈시 함께 거동하는 것으로 확인되었으며, 피복재 산화물 이탈은 산화막 두께 및 열유속에 주로 의존함이 밝혀졌다. 따라서 냉각재내에서 방사성 부식생성물의 생성률 저감을 위해서는 정상운전시 핵연료 표면의 산화막 증가를 억제할 수 있는 수질 조건을 도출하고 그에따른 운전을 통해 원전 작업자의 방사선 피폭량 저감 및 방사성폐기물의 발생을 줄일 수 있을 것으로 여겨진다.

1. 서론

원전 일차계통 냉각재내에는 피복재 손상 및 Tramp우라늄에서 방출되는 핵분열생성물과 계통 재질 및 수중 분순물이 원자로내의 중성자에 의해 방사화된 핵종이 존재하며 이들 방사성 핵종중 장반감기를 갖는 ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{95}Zr 등은 높은 감마에너지를 방출하며 특히 Co핵종은 원전 작업자의 주요 피폭원⁽¹⁾으로써 생성률 저감을 위해 운전시나 원자로 정지시 엄격한 수질 관리가 요구되어 진다. 계통내 방사선 저감화를 위해 재질중 Co함량을 줄인 Norem 재질의 개발과 냉각재 pH 상승을 이용한 니켈페라이트의 용해도 강하 및 부식생성물의 이동억제 기술과 Co, Ni원소의 핵연료표면에서의 침적억제를 위해 Zn을 냉각재에 소량씩 주입하는 기술등에 관한 연구⁽²⁾가 활발히 진행중에 있다. 고온, 고압 및 고방사선장하에서 방사분해된 산화물과의 반응으로 생성되는 핵연료 표면 산화막 생성율은 열수력학적 요인들인 연료봉과 어셉블리의 특성, 연료봉 주위의 열수력학적 채널 차수, 원자로 계통인자, 출력, 운전이력, 열전달 계수등과 밀접한 관계를 지니고 있으며 산화속도는 화학적 변화 인자인 국부냉각재 온도, 엔탈피 상승, 연료봉 표면온도, 산

화층 경계면 온도, 리튬 농도 및 수소 재분배 증가인자 등에 따라 결정된다. 따라서 인자가 고려된 EPRI의 경수로 핵연료 피복재 부식모델(PFCC)⁽³⁾을 이용하여 고리 1호기 13주기 100%출력운전과 14주기 85%출력운전의 조건에서 피복재의 산화층 성장을 예측하였으며 14주기의 CRUD 농도 감소원인을 검토하였다.

2. 고리 1호기 14주기 출력감발운전시 방사성 부식생성물 농도 변화

원자로 냉각재내의 방사화 생성물은 일차계통 재질이나 불순물들이 원자로내의 중성자 반응으로 생성되며 정상운전시 중성자와 표적물질과의 상호반응은 중성자속에 비례하므로 방사화 부식 생성물의 농도는 원자로 출력, 즉 노심의 중성자속에 비례할 것이다. 예로서 냉각재중 미량의 불순물로 존재하는 ⁴⁰Ar이 방사화된 ⁴¹Ar농도와 핵분열 생성물인 ¹³⁸Xe이 핵연료봉에서 누출된 후 β붕괴 생성물인 ¹³⁸Cs의 농도는 13, 14주기의 출력변화에 순응하여 일정한 비율로 변화함을 보여주고 있으나, 부식생성물에서 방사화된 ⁵⁸Co, ⁶⁰Co, ⁹⁶Zr 핵종의 농도변화는 출력변화에 순응하지 못하고 6배 이상 급격히 감소함을 보여주고 있다(표1, 그림2 참조). 이 2주기의 비교 기간중 노심 중성자속을 제외한 다른 운전변수인 냉각재 온도, pH, Li 및 용존수소농도 등의 화학적 변화에 의한 차이점을 살펴보았으나 중성자속에 의존하는 생성물(⁴¹Ar, ¹³⁸Cs)과 부식생성물(⁵⁸Co, ⁶⁰Co, ⁹⁶Zr)의 농도변화요인을 도출할 수가 없었다. 또한 핵연료봉이 산화된 산화막에서만 생성되는 ⁹⁶Zr핵종이 표1 및 그림 2에서 보여주는 것처럼 방사성 부식생성물들과 유사한 농도변화를 보여주는 것은 냉각재내에서의 거동이 서로 상관관계가 있을 것으로 여겨진다. 이러한 원인을 규명하기 위해서는 먼저 방사화 이론에 근거한 냉각재내 방사성 핵종의 생성에 관해 살펴보고, 노심의 물리, 화학적 상태와 운전이력 변화등 Zicaloy 산화막 성장 원인이 폭넓게 검토되어 져야 한다.

표 1. 고리1호기 13,14주기 운전중 방사성 부식생성물 농도 변화(평균)

핵종 구분	출력 (%)	⁴¹ Ar (μCi/cc)	¹³⁸ Cs (μCi/cc)	⁵⁸ Co (μCi/cc)	⁶⁰ Co (μCi/cc)	⁹⁶ Zr (μCi/cc)
13주기	100	2.12×10 ⁻²	1.19×10 ⁻¹	4.20×10 ⁻³	3.76×10 ⁻⁴	3.82×10 ⁻³
14주기	85	1.98×10 ⁻²	9.97×10 ⁻²	5.68×10 ⁻⁴	8.08×10 ⁻⁵	5.97×10 ⁻⁵
변화율 (14/13)	- 0.85	- 0.93	- 0.82	- 0.14	- 0.021	- 0.15

표 2. 고리1호기 13,14주기 운전 및 화학 인자 평균값

항목 구분	T _{avg} (°C)	T _{cold} (°C)	Boron (ppm)	pH	H ₂ (cc/kgH ₂ O)	Li (ppm)
13주기	300.9	282.1	680	6.68	26.6	2.10
14주기	298.4	282.3	634	6.71	31.2	2.03
변화 (13/14)	-2.5	+0.2	-46	+0.03	+4.6	-0.07

3. 냉각재내 방사성 핵종 생성

고리 1호기 13주기 100%출력운전에서 냉각재중 방사성 핵종동위원소의 양을 알기 위해서는 냉각재 부식생성물을 채취하여 방사능 측정을 한후 다음식을 이용하여 계산할 수 있다. 방사능에 대한 일반식 $A = N \text{Ln}2/T_{1/2}$ 에서 냉각재중 방사능값이 $1\mu\text{Ci/cc}$ 일때 존재하는 방사성 부식생성물의 g 수는 다음의 3-1식에서 구할 수 있으며 계산결과는 표 3의 (1)과 같다.

$$m = \frac{A T_{1/2} A_w}{N_A \text{Ln}2} \quad (3-1)$$

또한 노심에 침적된 부식물이 중성자에 의해 방사화된 후 남아 있는 방사능은 3-2식에 의해 계산되어 진다.

$$A_{t,i} = \frac{M_r}{M_c} N_a \phi \sigma_i ab_i m_i s_i \quad (3-2)$$

여기서 $A_{t,i}$ = i 핵종의 방사능 ($\mu\text{Ci}/\ell \text{ sec}$)

$\frac{M_r}{M_c}$ = 노심내 부피질량(20Ton) 대 총 부피질량(200Ton)

N_a = 아보가드로 수 ($6.02e+23$)

ϕ = 중성자 속 ($5e+13 \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$)

σ_i = i 핵종의 반응단면적 ($1e+24\text{cm}^2$)

ab_i = i 핵종의 동위원소 존재비

m_i = i 핵종의 원소 농도 (ppb)

s_i = i 핵종의 300일후 포화인자 ($1-\exp(-\text{Ln}2 \cdot 300\text{d}/T_{1/2})$)

운전중 냉각재내 방사성 핵종별 농도는 표 3의 (2)와 같으며 부식생성물의 존재량인 질량 농도로 환산하면 표 3의 (3)항이 된다. 여기서 실제 원전의 부식생성물에 대한 농도 분석값과 비교하면 부식생성물의 농도가 수 ppb 이하로 존재 하는데 비해 계산에 의한 Fe는 60ppb, 증기발생기 세관의 주요성분인 Ni는 100ppb, 핵연료봉 재질인 Zr은 약120ppb로 높게 나타나고 있으며 냉각재중의 불순물인 Ar는 약 40ppb정도를 나타냈다. 그러나 주요 재질이 아닌 Co핵종(0.18ppb)과 내마모성이 강한 Cr핵종(1.52ppb), 및 ^{54}Fe 의 존재비가 낮은 ^{54}Mn (1.72ppb)은 매우 낮은 농도를 나타내고 있다.

표 3. 고리 13주기의 냉각재중 방사성 부식생성물 계산농도

생성원			반응 생성식	방사성 핵종	반감기	(1) $1\mu\text{Ci/cc}$ 당 핵종 g 수	(2) 운전중 냉각재 방사능 농도 ($\mu\text{Ci/cc}$)	(3) 냉각재중 화합농도 (ppb)
동위원소	원소 존재비	반응 단면적						
^{40}Ar	0.996	0.66	(n, γ)	^{41}Ar	1.83 h	2.33e-14	2.14e-2	40.0
^{50}Cr	0.045	15.9	(n, γ)	^{51}Cr	27.8 d	1.09e-10	6.94e-4	1.52
^{54}Fe	0.0582	2.25	(n, p)	^{54}Mn	312 d	1.16e-10	7.12e-5	1.72
^{58}Fe	0.0033	1.15	(n, γ)	^{59}Fe	45 d	2.03e-11	1.20e-4	58.0
^{58}Ni	0.6788	0.113	(n, p)	^{58}Co	71 d	3.15e-11	4.20e-3	103.0
^{59}Co	1.00	37.2	(n, γ)	^{60}Co	5.24 y	8.82e-10	3.73e-4	0.18
^{94}Zr	0.174	0.006	(n, γ)	^{95}Zr	65 d	4.73e-11	3.81e-5	119.0

4. 고리 1호기 냉각재 방사성 부식생성물 생성원

냉각재와의 접촉 표면이 많은 부분은 열전달 계통으로써 증기발생기 세관이 약 75%, 핵연료피복관이 약 23% 정도이고 나머지는 고온관 및 저온관 등의 열수송계통이 냉각재와 접촉된다. 따라서 부식생성물을 가장 많이 생성할 것으로 예상되는 증기발생기 전열관의 부식에 대해 보다 많은 관심을 기울여 오고 있다. 이를 위해 부식생성물의 주요 형태인 마그네타이트, 헤마타이트 및 니켈페라이트 형태의 증기발생기 세관 부식생성물에 관한 원인 규명 및 부식저감화를 위한 연구를 많은 연구소에서 꾸준히 수행해 오고 있다. 본 논문에서는 원자로 출력변화에 따른 많은 실험과 이론적 배경을 규명하기 위해 원전 화학자들은 연구중에 있다. 그러나 본 논문에서 방사화 생성물과 부식생성물의 거동을 밝히는데 초점을 맞추었다. EPRI의 연구결과인 증기발생기, 핵연료 피복재, 부유 Crud의 화학성분 조상값과⁽⁴⁾와 고리1호기 냉각재 부식생성물의 방사능 농도값을 질량농도로 환산한 조성값을 비교해 보면 표 4에서 보여준 바와 같이 Ni 성분비값이 EPRI 부유 CRUD에서 보다 약 3~4배 정도 높게 나타나고 있는데 이는 원자로 정지시 방사화부식생성물의 용출을 위한 산화처리 과정에서 많은 Ni 성분이 Co 핵종과 함께 용출된 후 화학분석을 하였기 때문으로 보인다. 기타 다른 성분(Cr, Co)에 대한 조성값을 비교해 보면 핵연료 피복재 표면의 CRUD 성분의 조성비값과 거의 일치함을 보여주고 있는데 이는 고리 1호기의 냉각재내 부식생성물이 증기발생기 세관쪽이 아닌 핵연료 피복재와 밀접한 관계가 있음을 의미한다.

표 4. 부식생성물에 대한 화학적 분석⁽⁴⁾ 및 방사능 측정값 비교

부위 성분(%)	고리1호기	EPRI NP-4246 자료		
	방사능에 의한 조성비 ⁽¹⁾	S/G tube ⁽²⁾	Fuel ⁽²⁾ Cladding	부유 Crud ⁽³⁾
Fe	35.3	14~22	39~47	52~71
Ni	62.6	20~30	12~24	4.8~16
Cr	0.92	20~38	0.8~2.5	-
Co	0.11	0.24	0.11	0.1
Mn	1.04	-	-	-
Ni/Fe	1.77	1.0	0.5	0.06~0.3

(1) 13주기 운전기간중의 냉각재 방사능 농도값을 질량농도로 환산한 값

(2) 정지처리후 시료채취한 화학분석값

(3) 발전소 운전중 부유 CRUD 값

5. 핵연료 피복재 산화물 성장 인자

연료봉 재질인 Zircaloy 금속은 노심의 고온, 고압, 고방사선장하에서 방사분해된 산화물과의 반응으로 생성되는 핵연료 표면 산화막 생성율은 열수력학적 요인들인 연료봉과 어셈블리의 특성, 연료봉 주위의 열수력학적 채널 차수, 원자로계통인자, 출력, 운전이력, 열전달 계수등과 화학적 변화 인자인 국부냉각재 온도, 엔탈피 상승, 연료봉 표면온도, 산화층 경계면 온도, 리튬 농도, 수소 재분배 증가인자 등의 인자를 고려한 EPRI의 PFCC 코드에 의하면 고리 1호기 13/14주기별

핵연료 표면의 산화막 두께는 그림 3와 같이 예상 되어진다. 이들중 산화막 증가에 크게 작용할 것으로 예상되는 온도, 냉각재 pH, 열유속에 대해 살펴 보면 다음과 같다.

가. 온도

피복재의 부식은 물이나 수증기와의 접촉에 의한 산화반응으로 진행되며 다음과 같은 반응으로 생성되고 성장한다.



이때 피복재에서 ZrO_2 막의 생성과 성장은 산화막을 통해 침투하는 산소이온과 산화막-금속계면에서의 Zr과의 반응으로 지속되며 발생하는 전자의 이동은 산화막을 투과해 반응계 외부로 방출된다. 지르코늄 합금의 산화거동은 산화속도의 변화에 있어 시간에 따라 천이현상이 발생하는 성질이 있다. 지르칼로이 산화속도 방정식은

$$\frac{d(s^3)}{dt} = K_1 \exp(-Q_1/RT_i) \quad \text{천이전 영역}(s \leq s_{\text{trans}}) \quad (5-2)$$

$$\frac{d(s)}{dt} = K_2 \exp(-Q_2/RT_i) \quad \text{천이전 영역}(s \leq s_{\text{trans}}) \quad (5-3)$$

$$\text{여기서 } K_1 = C_1 F_{Li} (1 + F_{Fe})$$

$$K_2 = C_0 F_{Li} F_{SN} F_{Q/A} (1 + F_{H_2} + F_{Fe} + F_{\phi})$$

PFCC Code에 의하면 고리 1호기의 경우 8000 시간후 천이 현상이 시작되며 산화막 두께는 약 2~3 μm 정도이다. 위 식에 따르면 부식생성 속도는 일반적인 화학반응처럼 온도의 영향을 크게 받게 되며 실제 원전 출력감발 운전시 냉각재의 평균온도변화는 미약하나 위 식에서의 필요 온도는 산화막과 피복재 접촉면 온도이기 때문에 산화막이 두꺼울수록 산화속도를 촉진한다. 실제 예측한 산화막 두께도 출력변화에 따라 비례하지만 무게로 환산하게 되면 두께의 3승 때문에 출력감소에 따라 산화물의 생성율도 크게 감소하고 있다.

나. 냉각재 pH (LiOH)

원전 냉각재의 pH는 반응도 조절제인 붕산, LiOH 및 온도에 의해 주로 결정되며 LiOH를 제외하고는 운자로 운전시 임의로 변화를 주지 못한다. 따라서 pH에 의한 부식영향은 LiOH와 피복재 재질과의 상관관계를 살펴보면 산화막 성장의 영향을 파악할 수 있다. Li와 Zircaloy 산화속도의 변화는 약 30ppm이하의 Li농도에서는 산화속도에 거의 영향을 미치지 않으나, 그 이상에서는 산화속도가 Li농도 증가량의 제곱에 비례하여 가속되다가 약 700ppm 정도에서 산화속도가 포화되는 특징을 갖는다고 문헌상⁽⁵⁾에서 알려지고 있다. 이 문헌에 의하면 산화막내 Li농도는 산화의 가속이 시작되는 시점에서의 산화막 외부농도에 비례하여 직선적으로 증가함을 내하고 부식가속 농도 시점은 외부농도가 30ppm일 때 약 50ppm정도일 때라고 제시하고 있다. 따라서 현재 국내 원전에서는 수질관리에 관련된 Li 농도 조절은 현재까지 가장 좋은 것으로 알려진 수정된 Li/B 농도 조절 범위에 따라 Li농도 2.2 \pm 0.15ppm범위에서 운전하고 있어서 전출력 85%로 운전시 Li에 의한 영향은 미미하다고 판단된다.

다. 열유속

열유속의 변화는 산화막내에서 Li 농도 변화를 크게 하기 때문에 Zircaloy 산화에 크게 영향을 미친다. 실험결과에 의하면 Li 농도가 등온실험에서 얻은 임계값인 30ppm보다 훨씬 낮은 Li 농도에서도 틈새에서 산화가 가속되는 결과를 보였으며, 이 현상은 국부 비등에 의한 Li 농축에 기인한 것으로 판단하였다. 한 예로 Li 0.7ppm에서 열유속이 170 W/cm²의 조건에서 약 70일 노출시킨 결과 산화막 두께가 틈새에서 175 μ m까지 증가한 것이 발견되었다. 국부 비등에 의한 Li의 농축 현상은 축방향에 따라 증가하고, 핵연료 위치에 따라 온도가 다르게 되고 그 결과로 냉각재의 공공(Voids)가 증가함에 따라 산화막내의 Li 농도가 증가하기 때문이다. 따라서 열유속의 증가는 Li 농도의 증가를 유도하여 산화막의 성장을 유발한다. Li와 Zircaloy 산화가 가속되는 메카니즘⁽⁶⁾은 Zr과 Li의 치환시 산화막내에 흡수된 Void의 농도가 증가되므로 산소의 확산이 증대되어 산화가 가속되는 것으로 설명되어 질 수 있다. 그러나 식(5-2), (5-3)에 의하면 열속 $F_{Q/A}$ 는 출력에 선형 비례하기 때문에 주원인으로 볼 수 없다.

6. 토의 및 결론

고리 1호기 노심 전출력운전한 13주기와 15%감발 운전한 14주기의 운전중 방사화 생성물의 거동을 비교 분석한 결과, 중성자속에 의존하는 ⁴¹Ar, ¹³⁸Cs과 부식생성물에서 생성되는 ⁵⁸Co, ⁶⁰Co 및 ⁹⁶Zr의 방사능 농도에 큰 차이점을 발견할 수가 있었다. 출력 즉 노심중성자속에 비례하여 방사화되는 ⁴¹Ar과 ¹³⁸Cs 핵종 농도는 출력 변화량만큼 감소되었고, 부식생성물 핵종들은 출력변화에 순응하지 못하고 13주기 농도에 비해 6배이상 감소함을 나타냈다. 운전중 냉각재 CRUD 성분 방사능분석 결과 EPRI에서 분석한 핵연료 피복재의 성분조성과 거의 일치한다는 사실과 핵연료봉 산화막에서만 생성되는 ⁹⁶Zr이 다른 방사성 부식생성물의 거동과 일치하는 현상에서 방사성 부식생성물의 발생원은 핵연료 피복재 표면이며, 냉각재의 방사성 부식생성물은 핵연료봉 산화막인 Zirconium Oxide에서 탈리시 흡착된 상태로 방출된다고 본다. 방사성 부식생성물이 6배 정도 감소한 원인은 피복재 부식모델인 PFCC 코드를 이용하여 13/14주기 피복재의 Zirconium Oxide 두께를 예측한 결과, 핵연료 피복재 산화막 접촉온도에 크게 의존됨도 알았다. 따라서 이러한 방사성 부식생성물의 거동분석을 통해 핵연료 표면의 산화막 증가 및 이탈을 억제할 수 있는 운전조건을 도출하는데 기여할 수 있을 것으로 여겨지며 방사선작업자의 피폭도 저감시킬 수 있을 것으로 여겨진다.

7. 참고 자료

- (1) C.A. Bergmann, "Effects of Coolant Chemistry and other parameters on exposure rates and doses in WH designed plants", Water chemistry for nuclear reactor 4, BNES, 1986
- (2) S. Miyazaki, "State of the art of water chemistry of japanese PWR", Semina on Water chemistry of nuclear reactor systems '95, Tokyo, Japan, 1995
- (3) S. Levy, "EPRI PWR Fuel Cladding Corrosion(PFCC) Model" EPRI TR-105387-V1, Dec, 1995
- (4) "The CORA-II Model of PWR Corrosion-Product Transport" EPRI-NP-4246, 1985
- (5) 송명재, 정양근 등 "원전 일차계통 방사선량 감소기술 개발" KRC-90N-J04, 1993

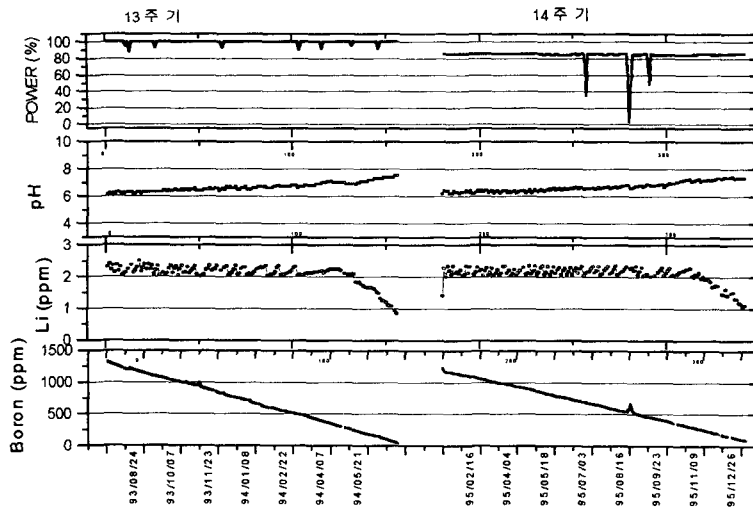


그림 1. 고리1호기 주기별 냉각재 운전인자(Power, pH, Li, Boron) 변화

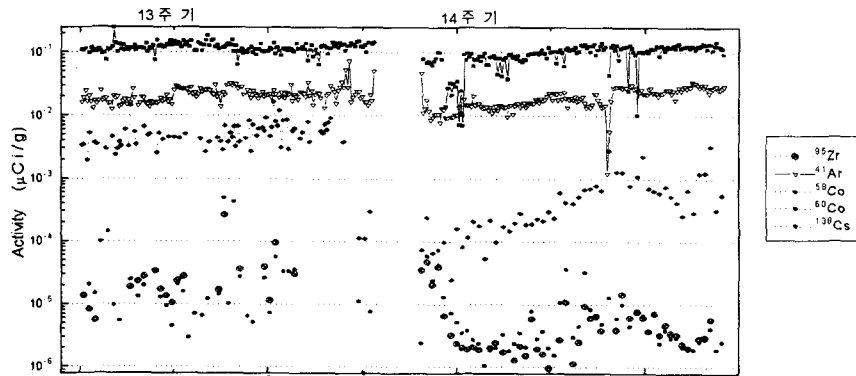


그림 2. 고리1호기 주기별 냉각재 방사화 핵종농도 변화

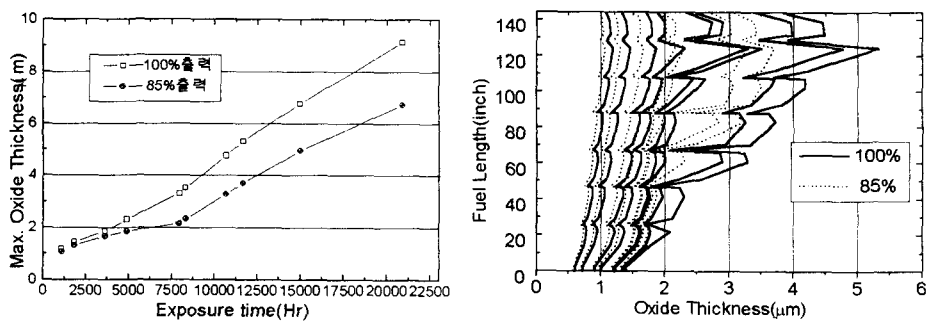


그림 3. PFCC 코드에 의한 13/14주기 연료봉 산화막 두께 변화