

국내 PWR 일차측 CRUD 제거를 위한 원자로 정지시 화학처리 조건 도출 (I)

성기웅 · 나정원 · 김용익

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

성기방 · 강덕원 · 송명재

전력연구원

대전광역시 유성구 문지동 103-16

요 약

PWR 원전에서의 원자로 정지시 일차측 화학제어 특성을 고찰하고 제어조건을 검토하여 국내 PWR 일차측 CRUD 제거를 위한 원자로 정지시 화학처리 조건을 도출하였다. 주요 정지시 화학처리 조건으로, 조기붕소화, 산성-환원 분위기 조성 (수소농도 $\geq 15\text{cc/kg-H}_2\text{O}$), 과산화수소에 의한 산소화 (주입온도 82°C , 주입농도 $2\sim 8\text{ ppm}$) 및 정화 탈염기 유량을 최대한으로 하는 운전을 제시하였다.

1. 서 론

PWR 원전의 주요 방사선원 ^{60}Co 와 ^{58}Co 는 원자로 냉각재계통 배관속에 침적된 CRUD 내 방사성핵종중 90% 이상 차지하며 alloy-600 증기발생기 tubing과 hard-facing 재질내 코발트 및 전이상태 니켈-합유 부식생성물의 방사화로 생성된다.

PWR 원전은 새로운 ICRP60에 따라, 작업종사자 연간허용피폭선량 제한치를 보다 낮

취 적용하는 추세로서, 증기발생기 수실내 튜브건전성 검사와 보수시 작업자피폭 저감을 위해, 원자로 냉각재 수소농도 $\leq 4\text{cc/kg-H}_2\text{O}$ ($\leq 140^\circ\text{F}(60^\circ\text{C})$)와 가압기-내부 solid 하의 과산화수소 주입으로 원자로 뚜껑 개방전에 용해성 방사화 부식생성물을 제거하고 있다.

최근, EPRI 후원하의 GEPCO사, CP&L의 RNP, 기타 미국과 일본 원전은, 고온정지시 $400^\circ\text{F}(204.4^\circ\text{C})$, >1800 ppm 붕산수 주입 및 $15\sim 25\text{cc/kg-H}_2\text{O}$ 냉각재 수소농도 유지의 산성-환원상태 부식생성물 용해방법을 시도중이며 그 타당성 연구가 계속되고 있다.

본 연구는, 국내 PWR 원전 방사선장 및 개인피폭 저감화, 최적 수질조건 유지에 의한 계통건전성 확보 및 계획예방정비 기간단축을 위하여, 원자로 정지시 화학제어 특성 및 제어조건을 고찰하고, 일차측 CRUD 제거를 위한 정지시 화학처리 조건을 도출하였다.

2. 원자로 정지시 화학제어 특성 고찰

2.1. 원자로 정지시 화학 [1]

2.1.1 정지시 화학의 변화

PWR의 운전중 냉각재 화학은, 붕산/수산화리튬에 의한 $\text{pH}_{(t)}$ 6.9~7.4의 약알카리성 유지, 물-방사분해 생성물인 산소화합물(산화성 이온종)과 유입 산소량의 최소화를 위한 용존수소 제어 등을 포함하며, 이 알카리성-환원 조건은 원자로 냉각재계통 재질과 핵연료 피복재의 부식 및 핵연료표면 침적의 최소화를 위해 수화학 환경을 제공하게 된다.

원자로 정지 및 냉각 중에는 온도 하강에 의한 붕산 이온화 증가(리튬 염기강도는 일정)로 냉각재 산도가 증가되어 냉각재 화학이 크게 변화하며, 냉각재 산도 증가는 냉각재가 알카리성-환원 분위기에서 산성-환원 환경으로 변화하는 데에 기여하게 된다.

2.1.2 원자로 냉각재 내 부식생성물의 조성

원자로 일차계통 재질 산화에 의한 부식생성물은 계통전역으로 이동하다가 화학체적제어계통 취출수 여과나 이온교환으로 일부 제거되고 일부는 계통에 재침적하게 된다.

노심영역내에서 alloy-600 증기발생기 tubing 및 hard-facing 재질내 코발트는 $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$ 로, 전이상태 니켈-합유 부식생성물은 $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$ 로 방사화되며, 니켈-합유 부식생성물 주성분 nickel ferrite의 조성은 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 또는 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 로 변화된다.

냉각재계통 표면에 침적된 부식생성물은 두 층을 형성하며, 기저금속 표면에 근접된 영구 CRUD층은 노심영역내 nickel ferrite와 증기발생기 튜브표면 chromium-nickel-iron spinel로 여겨지며, 정지시 화학변화로 제거되지 않는다. 외부 산화층 nickel ferrite 전이층은 침적, 제거 및 재침적 가능하며 정지화학의 영향을 받는다. 비-화학양론적 nickel ferrite 용해도는 운전중 고온 알칼리성-환원 환경에서 매우 낮고 온도 감소에 따라 증가하며, 수소농도가 클수록 분해되어 금속상의 니켈 및 코발트를 형성한다 (그림 1 참조).

정지화학 제어설계는 외부 전이-산화물층과 금속상 니켈 및 코발트 용해에 기초한다.

2.1.3. 산성-환원조건에서의 부식생성물 거동

환원조건에서의 원자로 냉각재계통 냉각 중에는, 단지 전이상태의 CRUD층 중에서 최외부 표면만이 금속상의 니켈이나 코발트 (magnetite 포함)로 분해된다고 추정되며, 이들의 용해는 pH가 낮아지고 환원조건이 유지될 때 촉진되고 그 농도는 온도 하강에 따른 산도 상승에 의해 계속 증가되어 중성의 pH 근처 및 350°F(176.7°C) 이하의 냉각재 환경에서 더욱 증강하게 된다. 일정온도 유지시에 냉각재내 니켈 및 방사성-코발트 농도는 단시간내 동역학적 평형에 도달하며, 용해 및 letdown 정화의 속도에 의해 지배되고, 원자로 냉각재 계통의 냉각이 다시 시작되면 재차 증가하게 된다.

2.1.4. 산성-산화조건에서의 부식생성물 거동

원자로 냉각재계통 온도 <200°F(93.3°C)에서 잔여수소 제거 및 산소-합유 화합물 (과산화수소 등) 첨가로 냉각재 산소화가 시작되면, 전기화학적 부식전위가 빠르게 변하고 nickel ferrite 분해생성물인 금속상의 니켈 및 코발트는 즉각 산화되어 용해가 촉진된다. 용해가 완료되면, nickel ferrite는 산성-산화 환경내에서 안정화되고 매우 느리게 용해되며, 계통표면 철화합물은 산화되어 Fe^{3+} 로 되어 상대적으로 낮은 용해도를 지니게 된다.

2.2. 원자로 냉각재 계통 유량의 영향 [1]

원자로 정지화학에서 일차측 냉각재의 유량은 최대한 크게 해야 하는 데, 이는 계통내 정체영역이 제거되어 유속 및 물질전달계수가 증가하므로써 계통 전체에 대한 계통화학이 동일하게 되기 때문이며, 또한 반응물질이 계통표면으로 이동되는 속도 및 표면으로부터 용해된 모핵종과 방사성 부식생성물을 제거하는 속도가 증강되기 때문이다.

2.3. 부적절한 화학제어와 연계되는 문제들

원자로 정지시 방사화 부식생성물은 계통수내로 다량 누출되며, 그 중 ^{58}Co 의 용해가 정지시 화학제어의 일차목표이다. 냉각중 리튬농도 변화에 따른 pH 증가 (알카리화)나 현저한 산성용액 감소의 경우, 가동중 냉각재의 알카리성-환원 환경처럼, 니켈과 코발트는 용해도 격감으로 불용해성이 된다. 특히 입자성 부식생성물은 붕괴열이나 letdown에 노출시, 냉각기 배관표면영역에 급격히 침적하여 보조계통내 고방사선영역을 조성한다. 따라서, 정지 및 냉각 중 냉각재는 pH 증가가 일어나지 않도록 관리되어야 한다.

용해성 부식생성물은 산성-환원중에 많이 생성되므로 재기동시 알카리성-환원 환경의 재확립 전에 제거되어야 하며, 그렇지 못하면 부식생성물의 배관계통내 입자형성 및 침적으로 방사선장 증가가 야기된다.

3. 원자로 정지시 화학제어 조건의 검토

3.1 원자로 정지시 화학제어에 관련한 주요 변수 [1]

원자로 정지시 화학제어에 대한 감시나 평가를 위해서 원자로 냉각재계통의 hot-leg 시료채취점 및 정화탈염기의 입구와 출구에서의 감시인자들에 대한 확인이 요구된다.

3.1.1 원자로 냉각재 계통

- 붕소, 리튬 및 암모니아 : 부식생성물의 용해는 냉각재내 $pH_{(t)}$ 의 함수이다.
- 방사화 부식생성물 (불용해성 및 용해성) : 정지화학의 용출 및 제거 대상물질이다.
- 용해성 코발트, 니켈 및 철 : 고형물 용해와 정화탈염기 역할은 용해량의 함수이다.
- 용존수소 및 산소 : 부식생성물의 용해도는 수소 및 산소 농도에 의해 제어된다.
- $pH_{(t)}$ 및 원자로 냉각재계통 온도 : 침적물 용해는 수화학 및 열역학적 함수이다.
- 부유 고형물 : 부식생성물 용해의 시작 전에 입자성 "CRUD burst"가 야기된다.
- 과산화수소 : 대부분의 발전소가 과산화수소에 의한 산화 프로그램을 수행중이다.
- ^{131}I 조사선량 당량 : 냉각재계통 개방과 캐비티 충수전 조건 $\leq 0.01 \mu\text{Ci/cc-}^{131}\text{I}$.
- Letdown 유속 : 정화 효과 및 원자로 냉각재계통의 선원 등을 확인할 수 있다.

3.1.2 정화 탈염기 입구 및 출구

정화탈염기 입구 및 출구 감시목적은 정화계통 불순물 제거성능의 평가이다. 정지중 반복감사에서 hot-leg 시료들이 탈염기 입구와 유사하면, 다른 입구 시료들은 생략된다.

3.2 국내외 원자로 정지시 화학처리 조건의 비교

국내 고리 1호기, 일본 OHI, 대만 만산, 미국 EPRI 및 North Anna 원전의 원자로 정지시 일차측 화학처리 특성은 (표 1 참조), 체적제어탱크 탈기 (일본: 과산화수소 병행) 및 $\leq 60^\circ\text{C}$, $\geq 60^\circ\text{C}$, $\leq 82^\circ\text{C}$ 의 $\sim 2 \text{ ppm}$ (North Anna: $\sim 10 \text{ ppm}$) 과산화수소 주입이었다.

일본은 산성-중성 환경과 저농도 수소로 금속성 니켈 용해를 증강시켜 외부측 산화물을 제거하려 하였고, 미국은 산성-환원 환경으로 nickel ferrite 분해를 촉진시켜 니켈을 양이온으로 용출시키려 하였다. 대만은 $\leq 4\text{cc-H}_2/\text{kg-H}_2\text{O}$ 조건에 관계없이 82°C 의 냉각재에서 바로 산화시켜 11일에서 약 5.5일로의 화학처리공정 단축을 성공한 바 있다. EPRI 및 North Anna 원전은 $10\sim 15\text{cc-H}_2/\text{kg-H}_2\text{O}$ 이었고, 1990년대 이후 EPRI 후원하의 미국 PWR은 $15\sim 25\text{cc-H}_2/\text{kg-H}_2\text{O}$ 환원환경에서 과산화수소 처리를 시도하고 있다.

표 1. 국내의 PWR 원자로 정지시 일차측 화학처리의 주요 처리조건 비교

| 원전 | 항목 탈기방법 | H ₂ O ₂ 주입온도 | H ₂ O ₂ 주입농도 | CRUD 조성관점 | 화학조건 | 배수조건 (총비방사능) |
|------------|-----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------|-----------------|
| 고리 1 | VCT(감압N ₂) | ≤60℃ | ~2 ppm | - | 산, 산화 | ≤ 0.05 μCi/g |
| 일본 (OHI) | VCT+H ₂ O ₂ | ≥60℃ | ~2 ppm | 금속Ni+crud | 산, 중성 | ≤ 0.05 μCi/g |
| 대만 (탄산) | VCT | ≤82℃ | ~2 ppm | - | 산, 산화 | ≤ 0.05 μCi/g |
| EPRI 후원 | VCT | ≤82℃ | ~2 ppm | (Ni,Fe) ₂ O ₃ | 산, 환원 | ≤ 0.05 μCi/g |
| North Anna | VCT | ≤82℃ | ~10 ppm | (Ni,Fe) ₂ O ₃ | 산, 환원 | ≤ 0.5 μCi/g |

4. 원자로 정지시 화학처리 조건 도출

4.1. 원자로 정지시 최적 화학제어 선행조건 [1]

- 정지시, 부유산화물과 방사능의 계통내 역압환경 (중성, 알칼리성) 조성을 피한다.
- 산성-환원단계시 ≥15~25cc-H₂/kg-H₂O 유지로, 입자성 용해와 nickel ferrite 분해를 촉진시킨다.
- 400°F(204.4℃) 냉각전 ≤0.02 ppm-Li 유지로, 상온정지시 산성-환원 환경화한다.
- ≤400°F 냉각전 ≥1800 ppm 붕산 주입으로, 산성환경 조성을 조기에 확립한다.
- 최소 2기의 냉각재펌프 가동으로 물질전달을 최대로 하여, 입자 침전을 최소화한다.
- 화학제어계통 최대유량 정화탈염으로, 방사화 부식생성물을 충분히 제거한다.
- 잔열제거계통 운전전 pH ≤6.5 유지로, RCS pH에 RHR 리튬 영향을 없게 한다.

4.2. 원자로 정지시 화학제어 변수의 최적조건 도출

- 과산화수소 주입온도는, 과산화수소가 온도상승에 따라 더 활성화되는 점과, 82℃의 냉각재 온도에서의 부식시험들이 재질에 대한 아무런 부정적 결과를 제시하지 않음을 고려하여, ≤60℃보다는 ≤82℃로 선정한다.
- 과산화수소 주입농도는, North Anna 원전의 시도 (~10 ppm)에 대한 모재부식 여부 확인실험 (그림 2. 실험장치 참조)과 탈염기 성능 평가를 거쳐, 안전도를 고려한 2~8 ppm 범위에서 최적점을 선정한다.

5. 결론

PWR 원자로 정지화학 변화, 원자로 냉각재내 부식생성물 조성, 산성-환원 및 산성-산화 환경내 부식생성물 거동, 원자로 냉각계통 유량 영향, 부적절한 화학제어에 의한 문제 등 원자로 정지시 화학제어 특성을 고찰하고, 국내의 화학처리 조건들을 검토하여, 국내 PWR 일차측 CRUD 제거를 위한 정지시 화학처리 조건을 정립하였다. 주요 조건으로, 조기붕소화, 과산화수소에 의한 산소화 ($\leq 82^{\circ}\text{C}$, 2~8 ppm), 산성-환원 분위기 조성 (수소농도 $\geq 15\sim 25\text{cc/kg-H}_2\text{O}$), 정화탈염기 최대유량 운전을 제시하였다.

참고문헌

1. C. J. Wood, et al., PWR Primary Shutdown and Startup Chemistry Guidelines, EPRI, TR-101884s (1993).

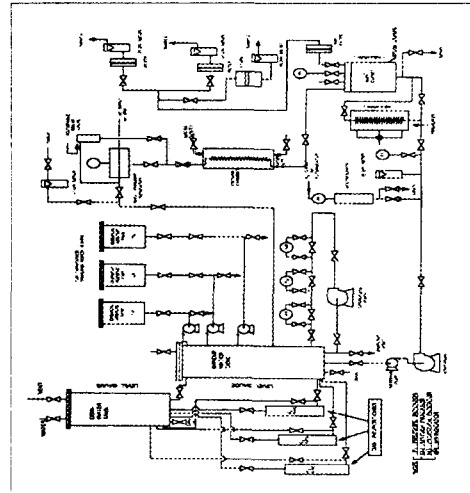
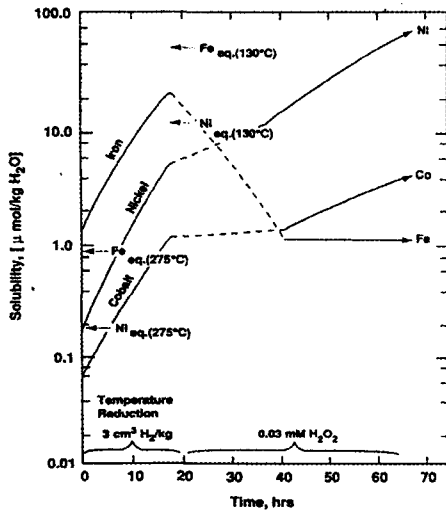


그림 1. Solubility of Nickel Ferrite Under Shutdown Conditions.[1]

그림 2. 원자로 정지시 CRUD 용출 실험 장치도.