

원전 수화학 기술의 화학적 접근

2026. 6. 18.

연제원

방사화학기술개발부
한국원자력연구원

목 차

□ 화학 기술개발의 특성

□ 주요 수행 내용

□ 결과 요약

화학 기술개발의 특성



□ 기술개발 관점에서 본 원전 수화학의 특성

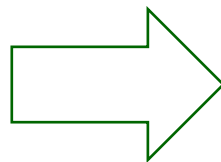
- ▶ 화학, 재료, 방사선, 열역학, 유체, 규제, 운전 등과 연계되어 있어 다양한 지식을 접함
- ▶ 고온, 고압, 고방사선 수화학 조건을 측정 및 제어하는 기술과 경험을 습득함

□ 수화학 분야에서 화학 기술개발 지속의 어려움 (세계 공통)

- ▶ 열역학 (pK_w , pK_a , C_p , ΔG° , etc.) 및 반응속도 (E_a , etc.) 데이터는 일반적으로 공개
 - ▶ 시료 내 방사성핵종이 적고 시료가 균질하여 대표성 유지가 용이함 (대량 시료 발생 無)
 - C.f.: 방폐물: 드럼, 환경 시료: 지점, 파이로프로세싱: lot
 - ▶ 계통 내 화학 거동의 변동성이 크지 않음 (예: B 동위원소 비, 2차 계통 슬러지 조성 등)
 - ▶ Target 지향적 기술개발 (예: SMR 개발 등)로 기술개발의 하부 구조
- ※ 신형 원자로 (SMR 등) 수화학 분야에서 기술적 니즈가 존재하나 지속은 어려움

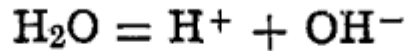
화학 기술개발 주요 수행 내용

- 고온 열역학 데이터 정확도 향상 방법 이해
 - ▶ 물의 해리상수, 붕산수의 고온 pH
 - ▶ 고온 pH 측정 기술
- 저온에서 물의 방사분해 거동 (유기물질, 공기, 붕산수)
- 핵연료 크러드: 화학분석-핵종분석 데이터 관계를 통한 분석 결과 검토
- 아이오딘 휘발 억제 거동 이해
 - ▶ 냉각재 (pH > 10, pH > 7), 오염수 처리



수화학 거동 이해에 도움

고온 열역학 데이터 산출: $K_w(T)$



$$\Delta G^\circ_w = -RT \ln K_w = \mu^\circ_{\text{H}^+} + \mu^\circ_{\text{OH}^-} - \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta G^\circ = \sum_p \alpha_p \mu^\circ_p - \sum_r \alpha_r \mu^\circ_r$$

$$\mu^\circ_{\text{H}^+}(T) \left\{ \begin{array}{l} \text{Chemical potential of H}^+ \text{ ion (25}^\circ\text{C): } 0 \text{ cal mol}^{-1} \\ \text{Partial molar ionic entropy : } -5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ degree}^{-1} \\ \text{Heat capacity: } A=0, B=9.35 \times 10^{-2}, C=0 \end{array} \right.$$

$$\mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}(T) \left\{ \begin{array}{l} \mu^\circ_{\text{H}_2\text{O}}(25^\circ\text{C): } -56,720 \text{ cal mol}^{-1} \\ \text{Molar entropy : } 16.75 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \text{Heat capacity: } A=16.03, B=0, C=0 \end{array} \right.$$

$$\mu^\circ_{\text{OH}^-}(T) \left\{ \begin{array}{l} \mu^\circ_{\text{OH}^-}(25^\circ\text{C): } -56,720 \text{ cal mol}^{-1} \\ \text{Entropy(25}^\circ\text{C): } 2.43 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ C_p: A=0, B=-1.77 \times 10^{-1}, C=0 \end{array} \right.$$

$$C_p(T) = A + BT + CT^{-2}$$

$$\mu^\circ(T_2) = \mu^\circ(T_1) + A \left[T_2 - T_1 - T_2 \ln \frac{T_2}{T_1} \right] + B \left[T_1 T_2 - \frac{T_2^2}{2} - \frac{T_1^2}{2} \right] + C \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{2T_2} - \frac{T_2}{2T_1^2} \right] - (T_2 - T_1) \bar{S}^\circ(T_1)$$

D.F. Taylor, Thermodynamic Properties of Metal-Water Systems at Elevated Temperatures, J. Electrochem. Soc. 1978, Vol.125, p808

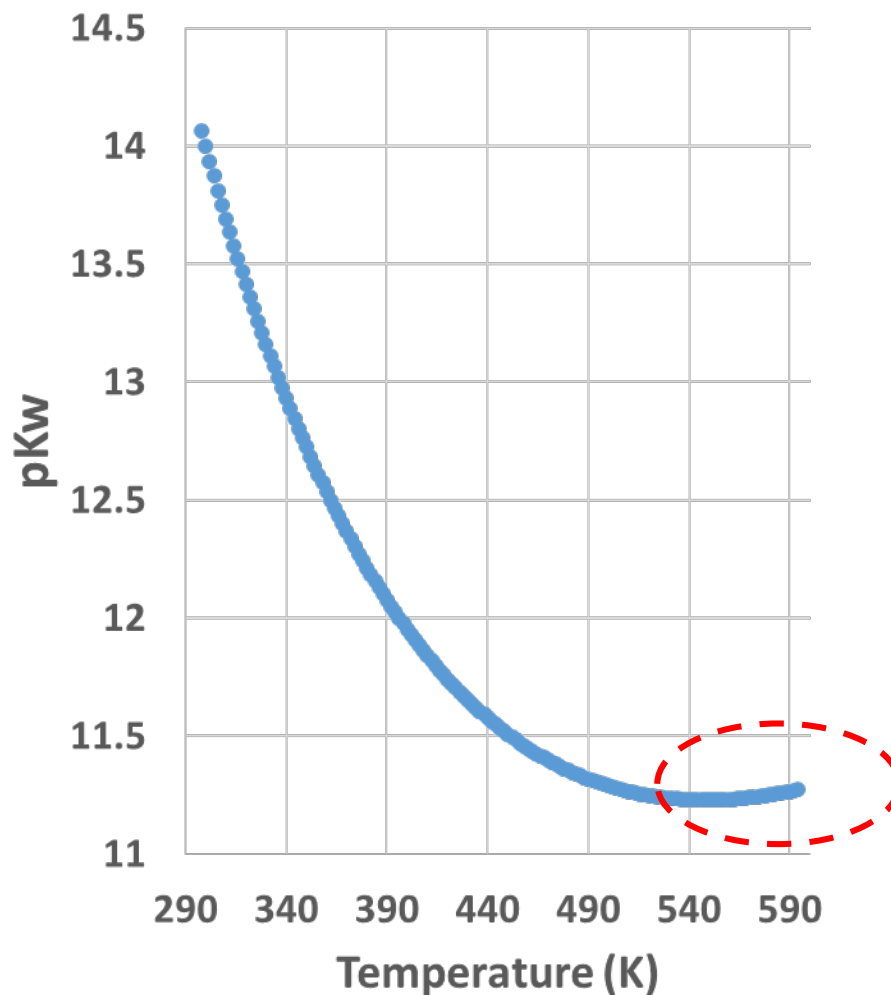
고온 열역학 데이터 산출: $K_w(T)$

At 573 K

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \sum_p \alpha_p \mu_p^\circ - \sum_r \alpha_r \mu_r^\circ \\ &= \mu^\circ \text{H}^+ + \mu^\circ \text{OH}^- - \mu^\circ \text{H}_2\text{O} \\ &= (-2160.5 - 31571.4) - (-63,088.5) \\ &= 29,356.6 \text{ Cal mol}^{-1} = 122.828 \text{ J mol}^{-1}\end{aligned}$$

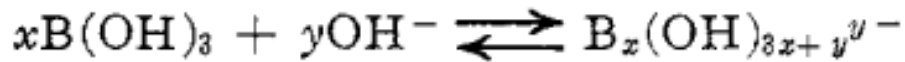
$$\Delta G^\circ_w = -RT \ln K_w$$

$$\log K_w(573) = -11.195$$



연제원, 제 37기 방사화학 교육자료 (배포 엑셀 파일), 한수원 (2024)

고온 열역학 데이터 산출: 붕산의 고온 해리 및 $K_a(T)$



$$\log Q_{1,1}^b = \frac{1573.21}{T} + 28.8397 + 0.011748T - 13.2258 \log T$$

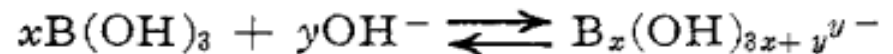
$$\log Q_{2,2}^d = \frac{2756.1}{T} - 18.966 + 5.835 \log T$$

$$\log Q_{3,1}^d = \frac{3339.5}{T} - 8.084 + 1.497 \log T$$

$$\log Q_{4,2}^c = \frac{12820}{T} - 134.56 + 42.105 \log T$$

$$\log Q_{5,3}^d = \frac{14099}{T} - 118.115 + 36.237 \log T$$

MESMER, BAES, AND SWEETON, Inorganic Chemistry, Vol. 11, No. 3, 1972



Initial conc.	A	B	0
Change	-x	-x	+x
Eq. conc.	A-x	B-x	x

고온 열역학 데이터 산출: 봉산의 고온 해리상수

<Low conc. boric acid>

초기B 농도=	550 ppm	=>	0.050874 M
초기Li 농도=	1 ppm	=>	0.000144 M

@ 573 K

log K of B(OH) ₃ +OH ⁻ =>	1.7933	K =>	62.12981
---	--------	------	----------

이차방정식 상수

a=>	1
b=>	-4.169749716
c=>	0.000455381

이차 방정식 근의 공식

x1=	4.169641
x2=	0.000109

[OH ⁻] =>	3.4858E-05	p[OH] =>	4.457698
		pH =>	6.842302

pH ~6.90 from EPRI guideline @300°C

<High conc. boric acid>

초기B 농도=	1200 ppm	=>	0.110998 M
초기Li 농도=	2.5 ppm	=>	0.00036 M

log K of B(OH) ₃ +OH ⁻ =>	1.873	K =>	74.64488
---	-------	------	----------

이차방정식 상수

a=>	1
b=>	-9.312321714
c=>	0.002984237

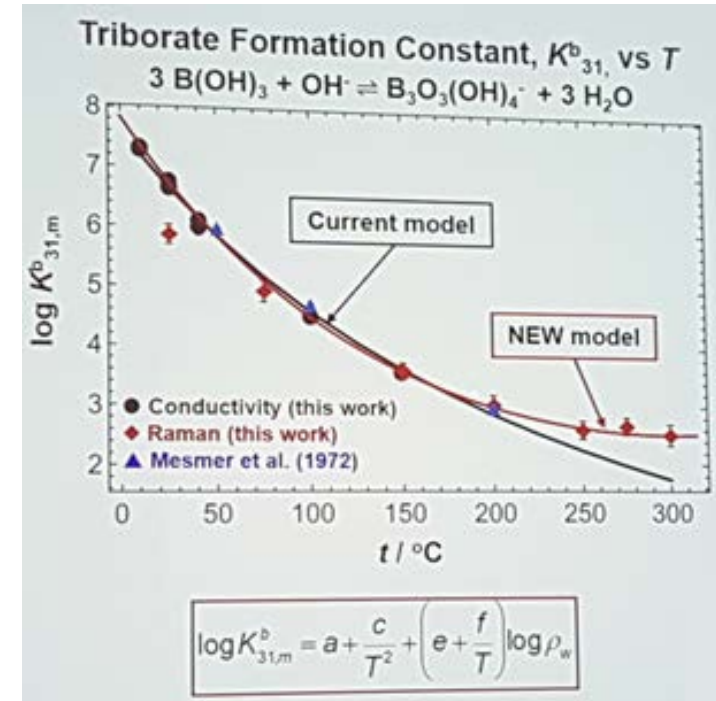
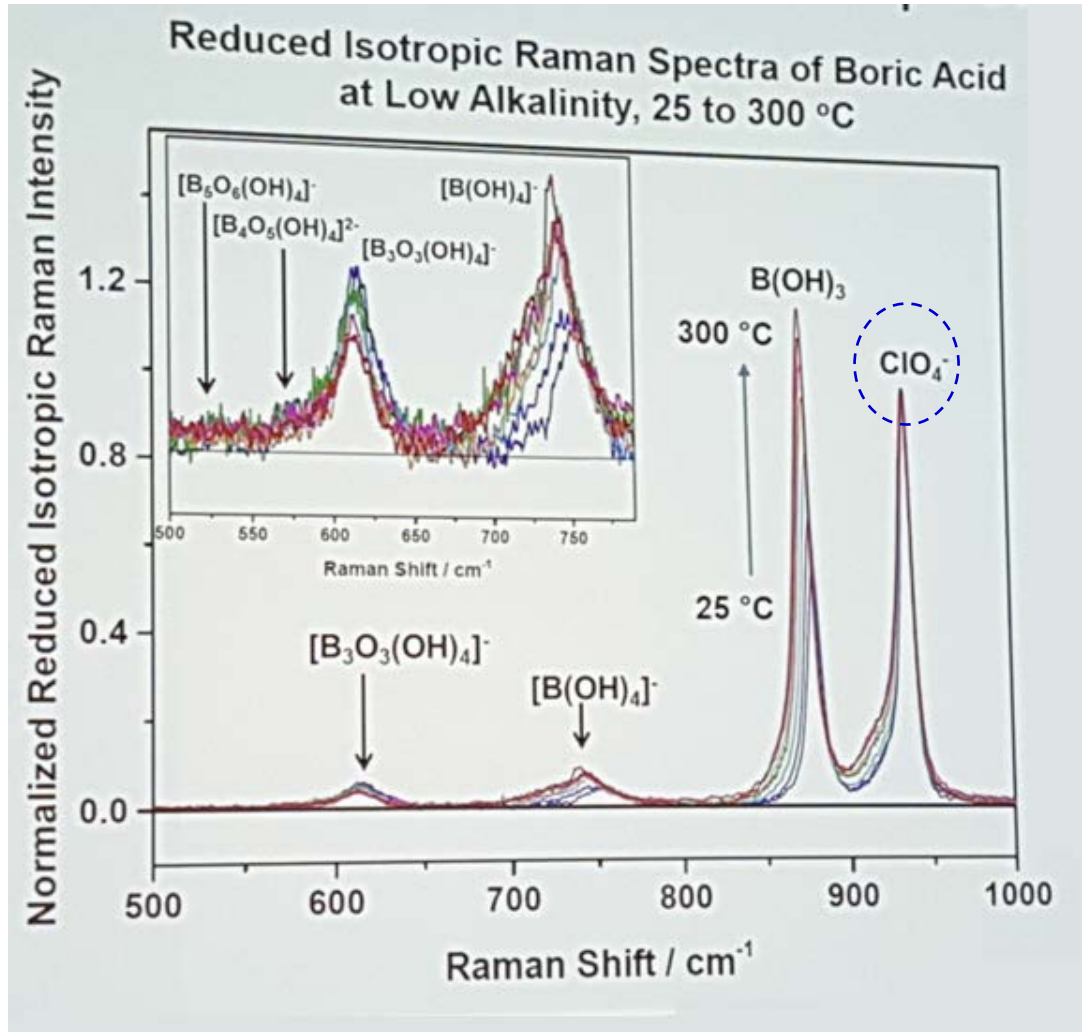
이차 방정식 근의 공식

x1=	9.312001
x2=	0.00032

[OH ⁻] =>	3.97065E-05	p[OH] =>	4.401139
		pH =>	6.898861

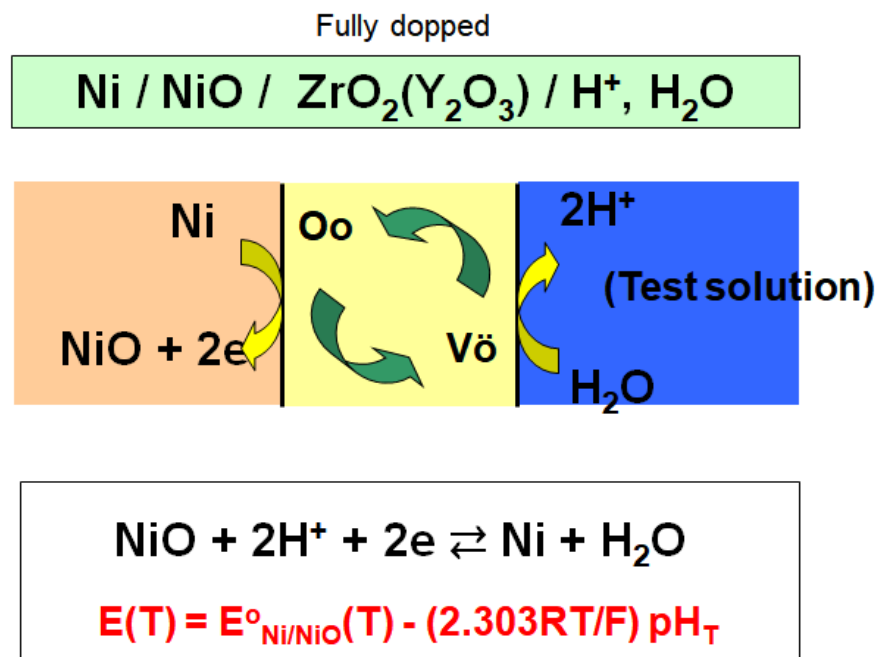
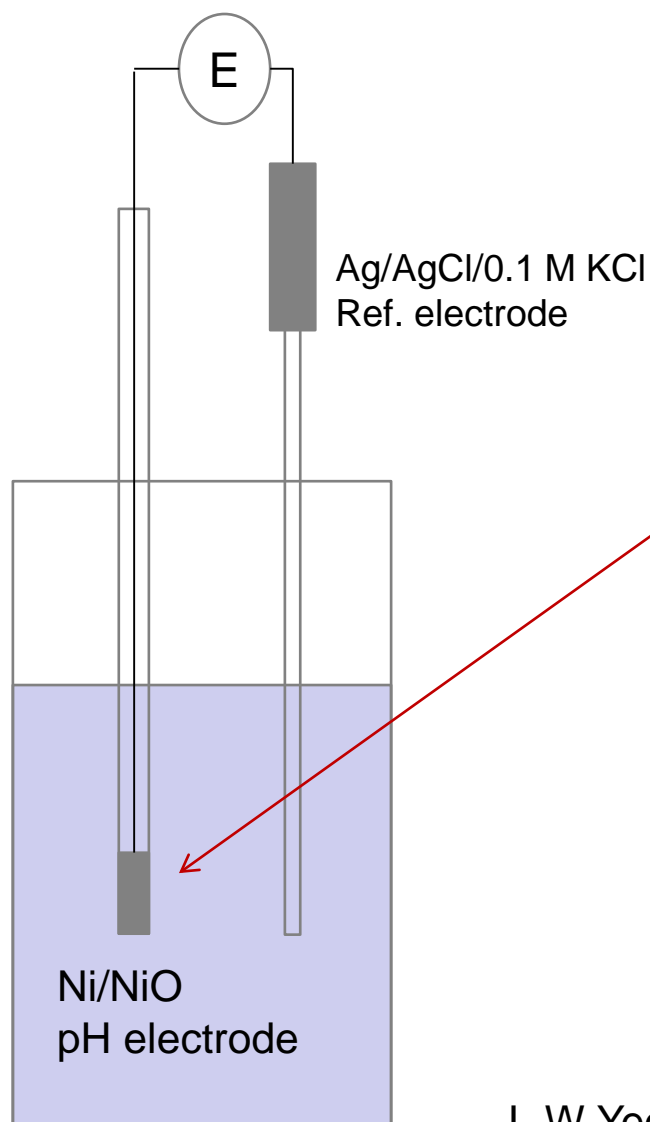
pH ~6.97 from EPRI guideline @300°C

고온 열역학 데이터 산출: 봉산의 고온 해리상수



P. Tremaine et. al, Speciation and Thermodynamic Properties of Aqueous Poly-borate Species under PWR Primary Coolant Conditions by AC Conductivity and Raman Spectroscopy, NPC 2023, Antibes, France

고온 pH 측정 : Ni/NiO/YSZ/H⁺, H₂O



J.-W Yeon*, et. al., KAERI report, KAERI/RR-3186/2009 (2009)

고온 pH 측정 : Ni/NiO/YSZ/H⁺, H₂O

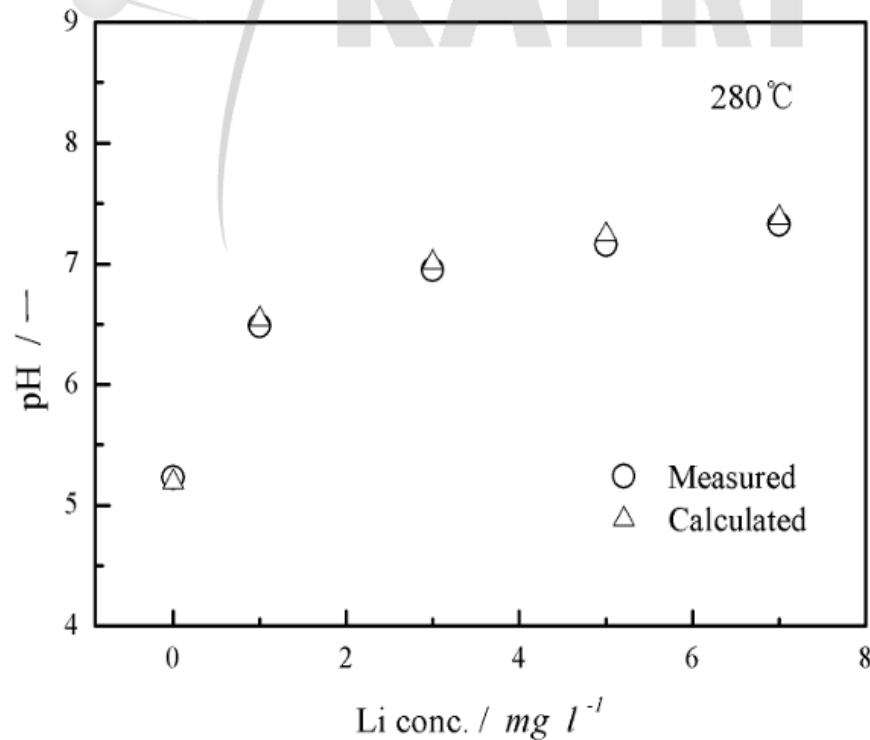


Fig. 3-19 고온(280°C) 리튬/붕산수 용액에서 측정된 pH

Test solution: x ppm-Li / 1000 ppm-B

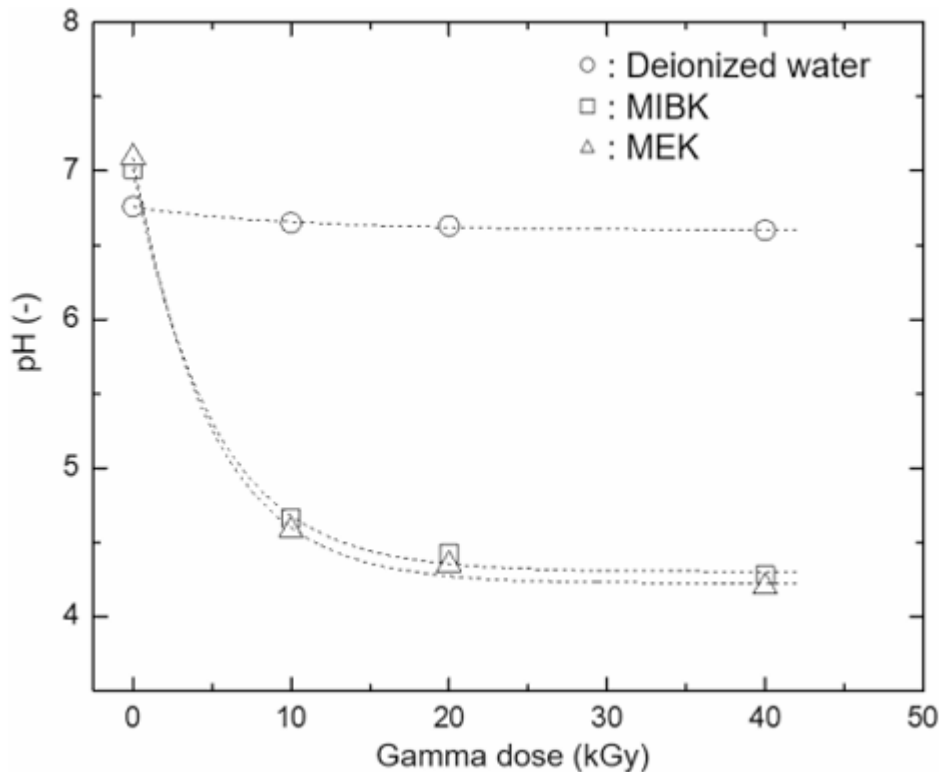
Pressure: 100 kg/cm², Flow rate: 10 ml/min (0.51cm/min)

J.-W Yeon*, et. al., KAERI report, KAERI/RR-3186/2009 (2009)



물의 방사분해에 미치는 영향

방사선 조건에서 유기물의 방사분해 거동 (pH)



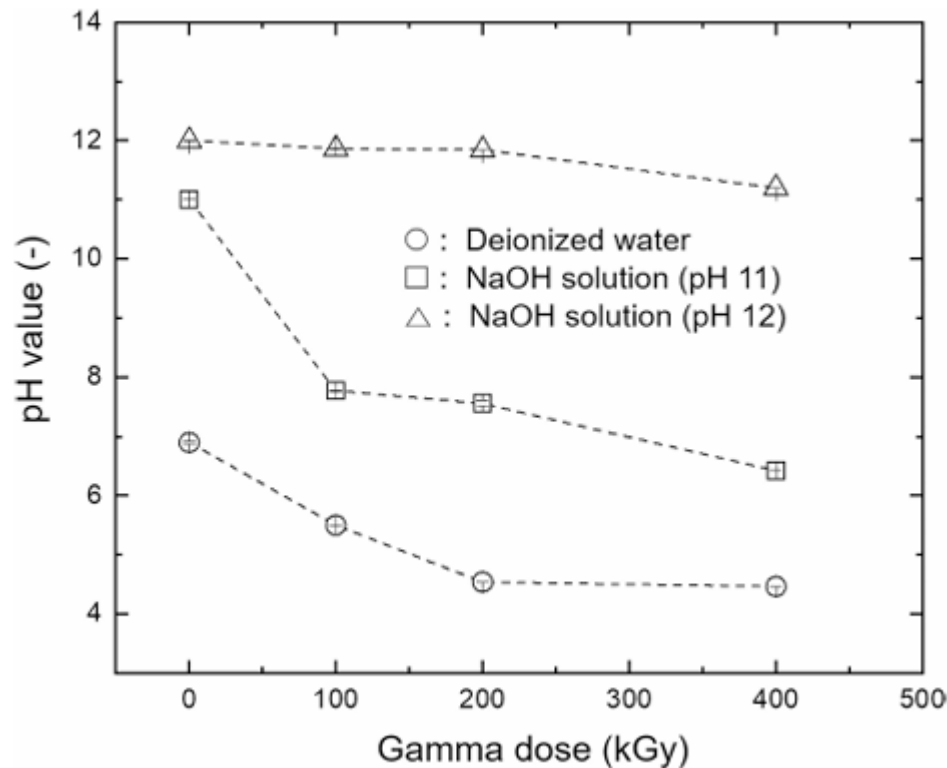
냉각재 계통 내 유기물은 pH 저하
요인으로 작용

- MIBK, MEK: 신너 성분
- 초산, 개미산 등 $\rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 로 분해

C.F.: 아민 (EDTA): pH 증가

Changes in the pHs of MIBK and MEK solutions and deion ized water after gamma irradiation: Deionized water (○), MIBK (□), MEK (△). Gamma dose rate: 10 kGy h^{-1} , irradiation time: 0–4 h, temperature of irradiation laboratory: 20.5°C

폭기 수(aerated water)의 방사분해 거동 (pH)

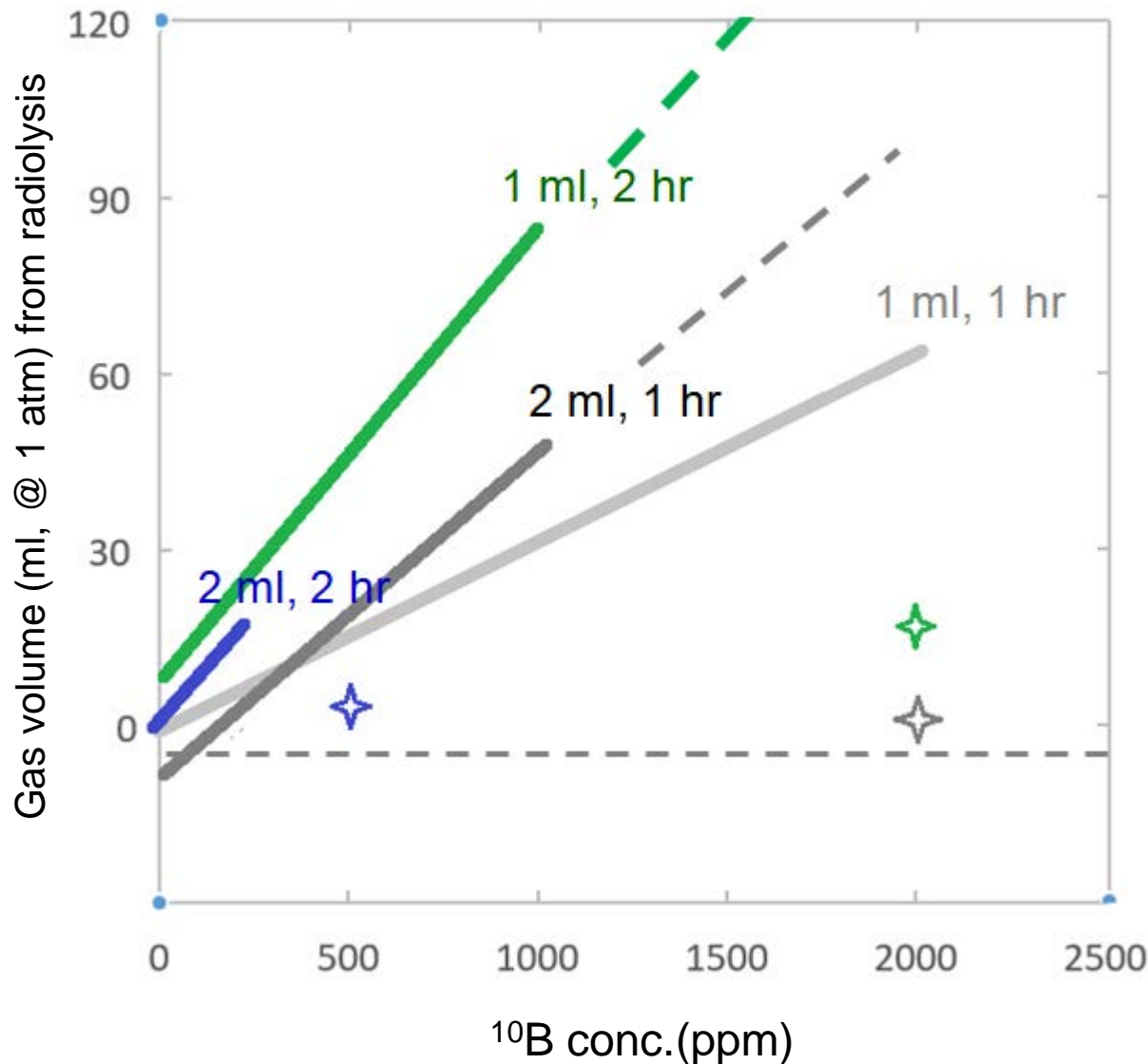


공기 (N_2+O_2)에 의한 pH 저하 확인

- $NO_2 \rightarrow HNO_3$

The pH changes of NaOH solutions with initial pH values adjusted to 12.0, 11.0, and 6.9 under 0–400 kGy gamma irradiation conditions. Dose rate: 5–10 kGy h⁻¹. Error bar: standard deviation of three data points

붕산수의 방사분해 (저온)



- ❖ ^{10}B (n, α)Li
 - High LET \Rightarrow 다량 $\text{H}_2 + \text{O}_2$
 - 고온, 감마선: 재결합
 - 저온: $\text{H}_2 + \text{O}_2$ 공존
- ❖ 붕산수의 저온 중성자 조사의 위험성 확인
 - BWR: 기동과 함께
 - PWR: 온도 상승 후
 - 개발 예정 원자로: 고려

붕산수의 방사분해 (저온): 조사 조건

❖ 붕산수 농도 및 부피

- 농도: 0 - 2000 ppm ^{10}B (붕산)
- 시료 부피: 1, 2 ml

❖ 원자로 중성자 조사

- Thermal neutron flux : $2.81 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$
- fast neutron flux : $7.46 \times 10^9 \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$

❖ 조사 시간

- 1, 2, (4) hr

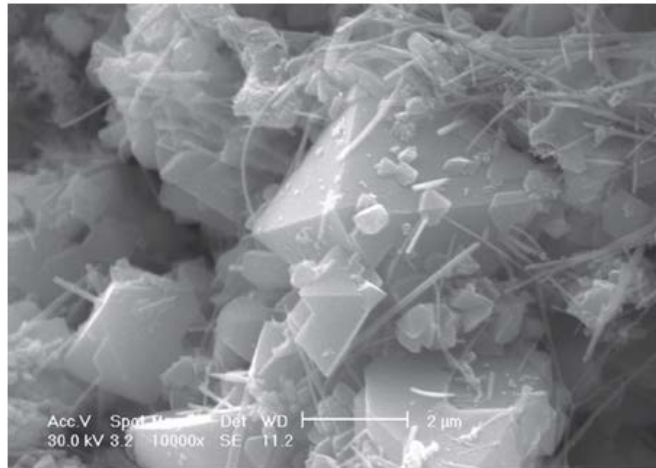
❖ 온도

- 100 °C 이하

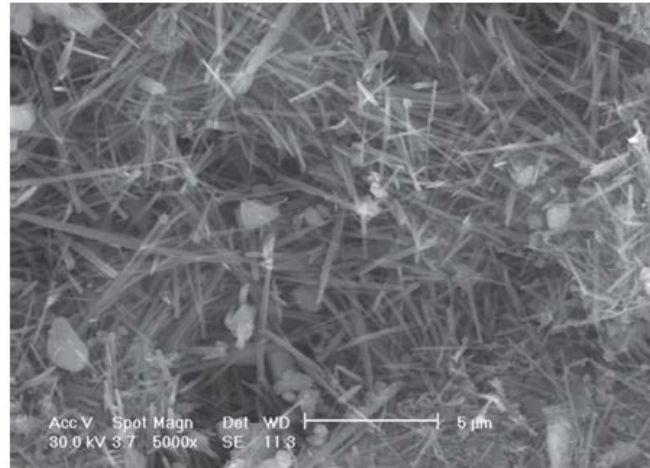


핵연료 크러드 분석

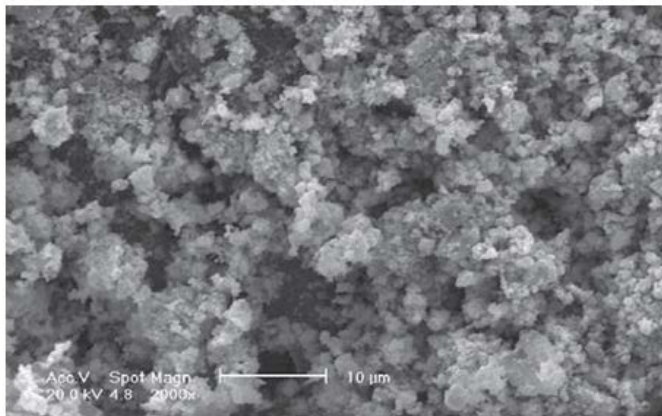
핵연료 크러드 형태와 성분원소 관계



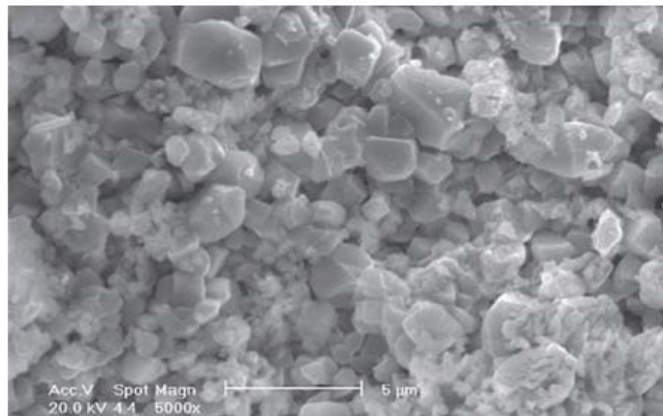
Element	Cr	Mn	Fe	Ni	Zr	Total
At %	0.72	1.95	46.07	25.91	25.35	100



Element	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Zr	Total
At %	2.76	2.48	3.76	33.54	53.55	3.91	100



Element	Fe	Ni	Cr	Zn	Total
Atomic %	55.3	36.8	5.5	2.4	100

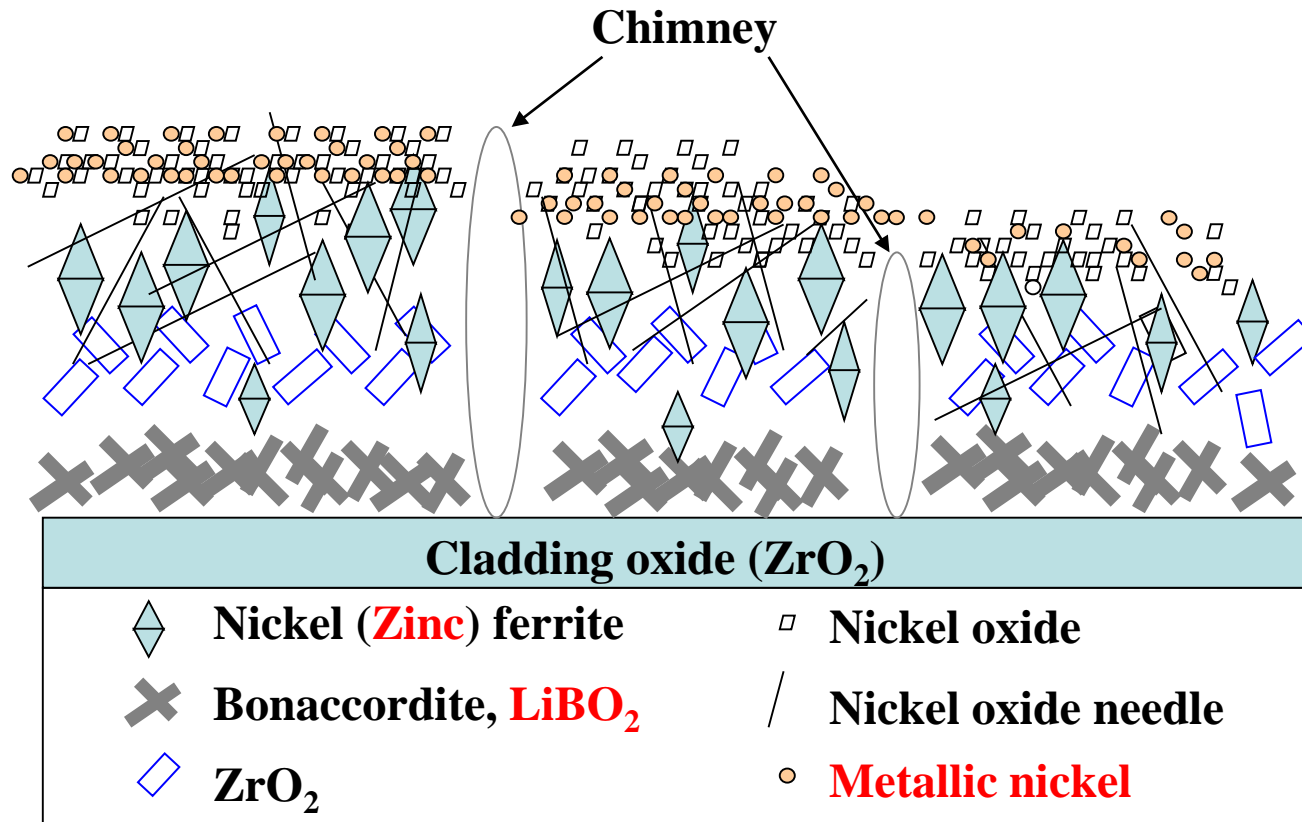


Element	Cr	Fe	Ni	Zr	Total
Atomic %	0.73	2.88	3.02	89.16	100

Photos and elemental composition of the PWR crud samples. The unit at.% refers to atomic%.

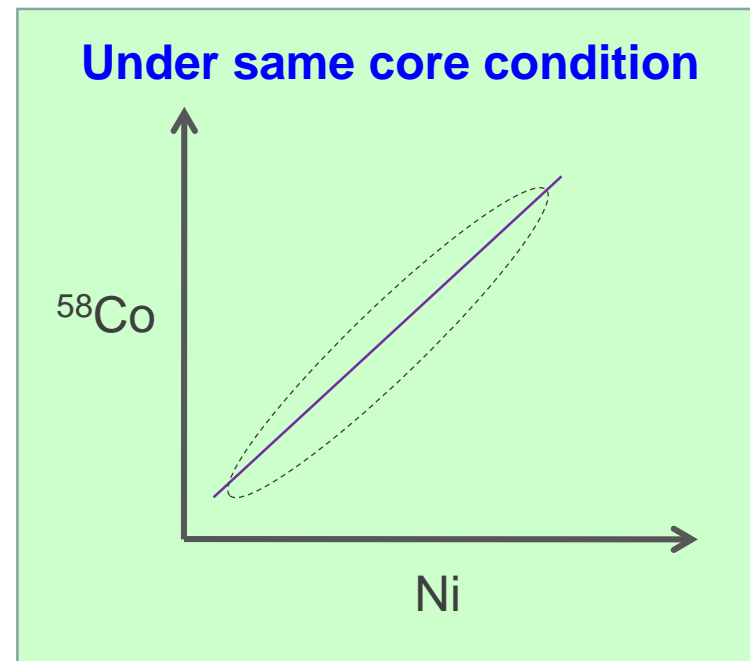
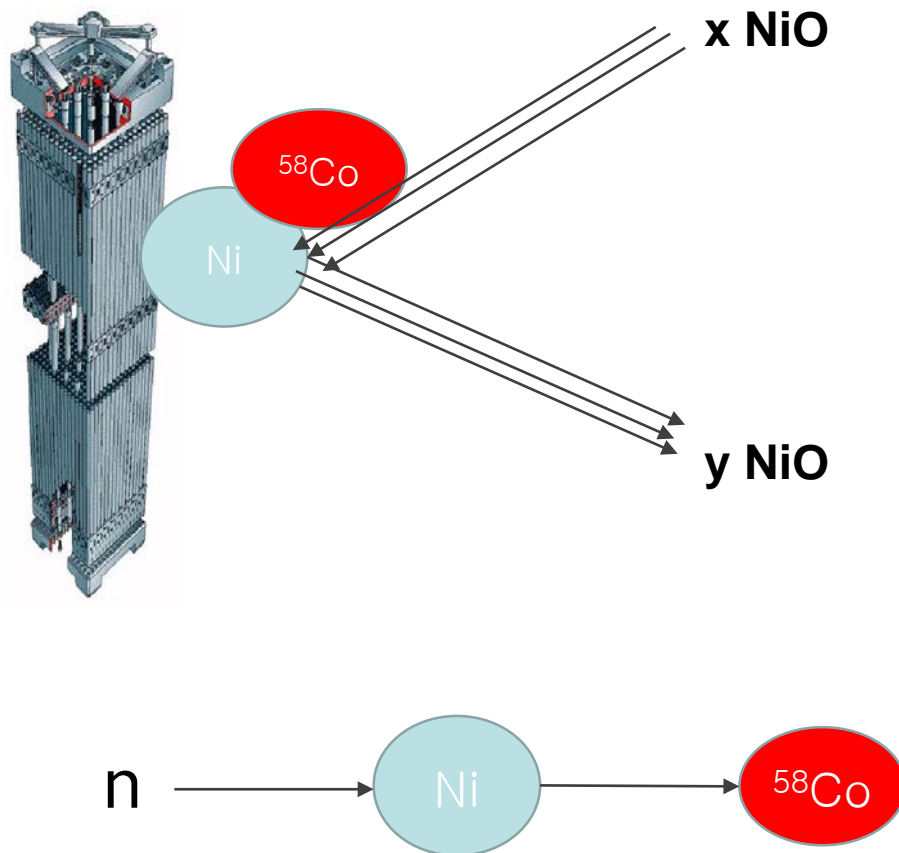
J.-W. Yeon, et al., Chemical analysis of fuel crud obtained from Korean nuclear power plants, J. Nuclear Materials 404 (2010) 160

핵연료 크러드 형태와 성분원소 관계



핵연료 크러드의 화학분석-핵종분석 데이터 관계: Ni- ^{58}Co

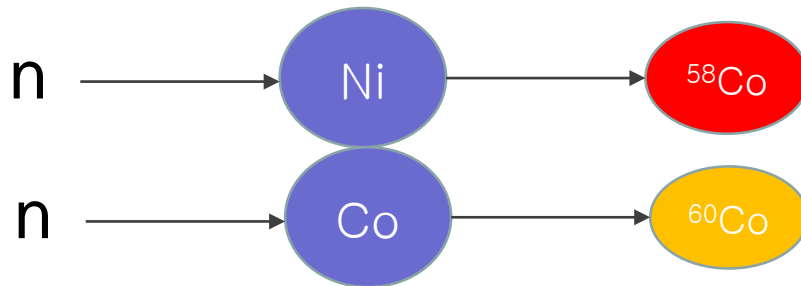
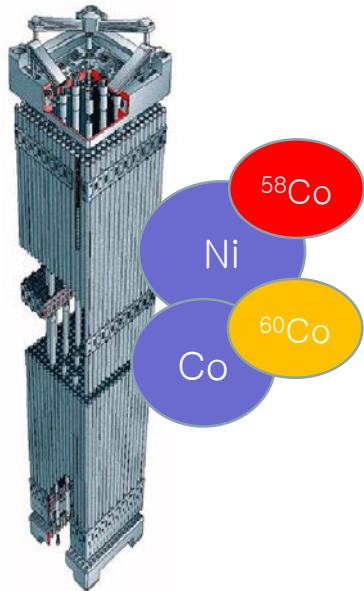
Postulation: ^{58}Co moves with Ni in reactor coolant system



S.-H. Jung, J.-W. Yeon*, D.-H. Lee, et. al., Investigation on exceptional fuel CRUD samples by using radioactivity ratios of cobalt isotopes, Applied Radiation and Isotopes (SCI), 2013

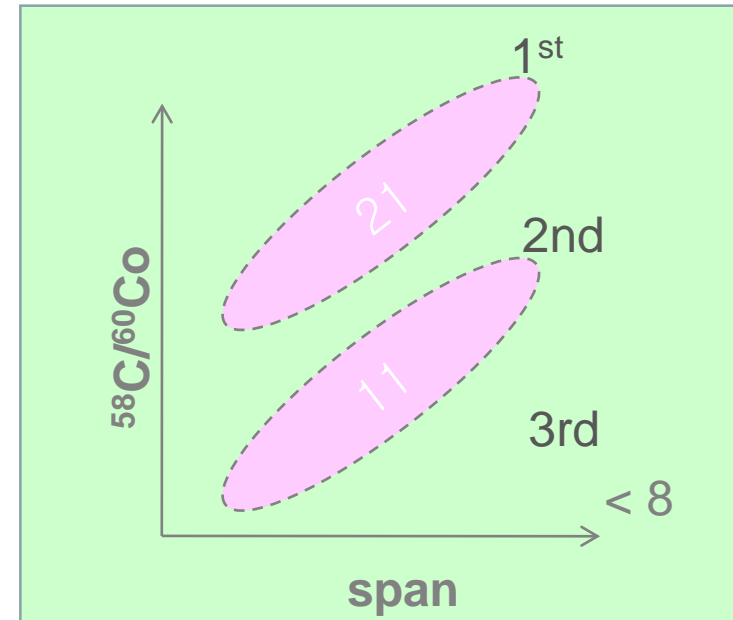
핵연료 크러드의 핵종 농도 관계: ^{58}Co / ^{60}Co

Postulation: Co moves with Ni in reactor coolant system



$T_{1/2} = 71 \text{ day}$

$T_{1/2} = 1,920 \text{ day}$



S.-H. Jung, J.-W. Yeon, D.-H. Lee, et. al., Investigation on exceptional fuel CRUD samples by using radioactivity ratios of cobalt isotopes, Applied Radiation and Isotopes (SCI), 2013*

핵연료 크러드 성분원소와 방사능과의 관계 등

A,B 시료: 3 주기 사용
C,D 시료: 2 주기 사용

The ratios of radioactivity of ^{58}Co to the Ni content of the CRUD sample obtained after fuel exchange period 16.

CRUD sample code	$^{58}\text{Co}/\text{Ni}$ (arbitrary unit) of sample obtained after 16th period
A	$3.52 \times 10^6 \pm 6.00 \times 10^4$
B	$1.04 \times 10^9 \pm 8.77 \times 10^6$
C	$3.01 \times 10^8 \pm 1.91 \times 10^6$
D	$3.20 \times 10^8 \pm 2.02 \times 10^6$

The ratios of radioactivities of ^{58}Co to ^{60}Co of the 4 pairs of CRUD samples obtained after 16th and 17th periods.

CRUD sample code	$^{58}\text{Co}/^{60}\text{Co}$	
	Sampled after 16th period	Sampled after 17th period
A	0.41	4.70
B	32.4	6.28
C	44.6	4.96
D	39.7	12.4

S.-H. Jung, J.-W. Yeon*, D.-H. Lee, et. al., Investigation on exceptional fuel CRUD samples by using radioactivity ratios of cobalt isotopes, Applied Radiation and Isotopes (SCI), 2013

핵연료 크러드 성분원소와 방사능과의 관계 등

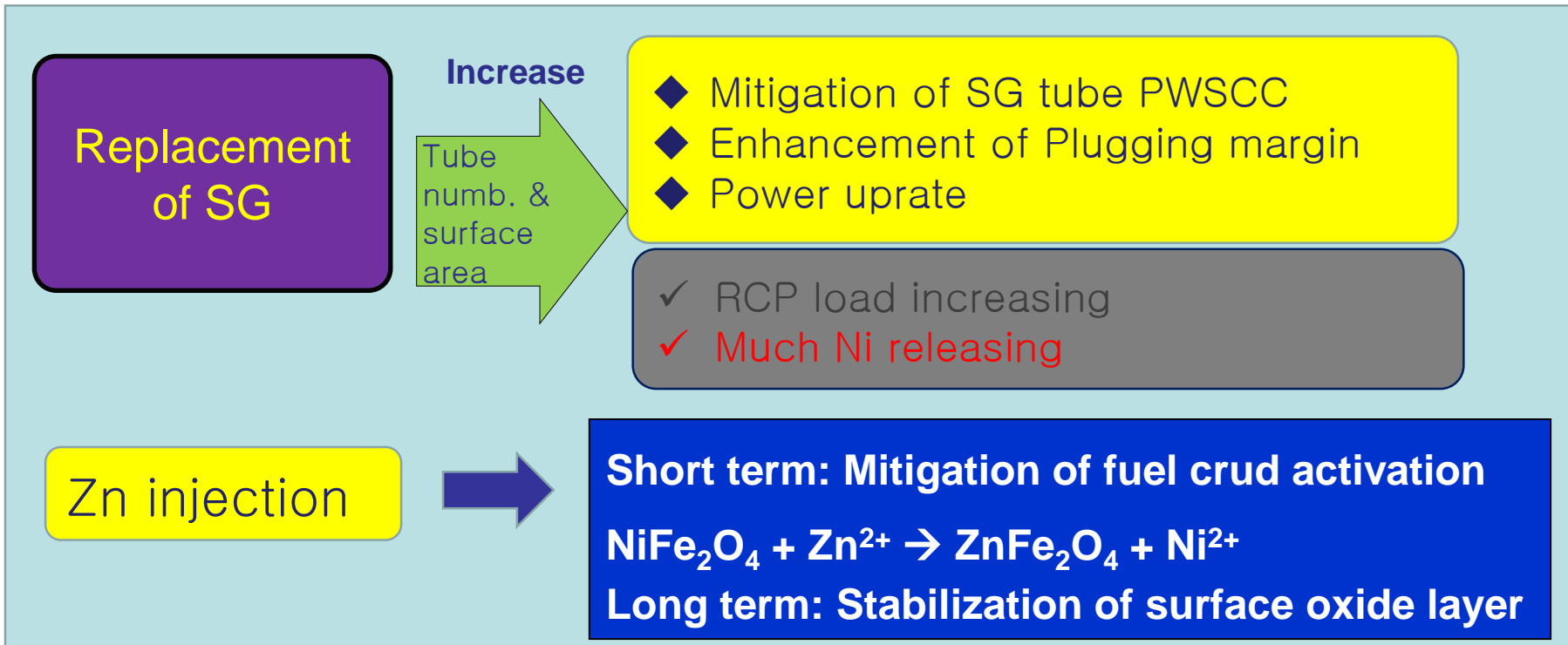
The fuel exchange period and points of CRUD sampling from the fuel bundles. The numbers 14–17 in the table are the fuel exchange period of the power plant. A circle symbol (○) refers to a period of storage in the pool. Asterisks indicate the points of sampling.

CRUD sample code	Fuel exchange period			
	14th	15th	16th	17th
A	1st use	2nd use	○*	3rd use*
B		1st use	2nd use*	3rd use*
C			1st use*	2nd use*
D			1st use*	2nd use*

S.-H. Jung, J.-W. Yeon, D.-H. Lee, et. al., Investigation on exceptional fuel CRUD samples by using radioactivity ratios of cobalt isotopes, Applied Radiation and Isotopes (SCI), 2013*

핵연료 크러드: 아연 주입

	Tube material	Number of tube	OD of tube (mm)	Tube thickness (mm)
Old type	Alloy 600TT	3,330	22.23	1.27
New type	Alloy 690TT	4,689	19.05	1.09



핵연료 크러드 성분분석: 아연 주입 전후

2009 <아연주입>2011

	Sample-A		Sample-B		Sample-C		Sample-D	
	2009	2011	2009	2011	2009	2011	2009	2011
Ag	-	D0	-	D0	-	0.8	-	D0
Co	-	D0	-	D0	-	0.1	-	0.3
Cr	6.4	9.8	4.5	8.0	2.9	8.1	3.5	4.9
Fe	25.1	40.6	27.8	28.4	34.5	41.1	23.4	32.7
Mn	0.3	D0	0.8	D0	0.4	0.2	0.4	0.2
Nb	-	D0	-	0.5	-	D0	-	0.4
Ni	32.2	22.5	29.0	23.4	16.7	18.7	16.6	28.5
Sb	-	D0	-	D0	-	0.1	-	D0
Zn	0.4	0.9	0.2	1.4	5.3	1.3	0.6	1.1
Zr	33.0	15.3	28.7	28.9	24.6	17.2	24.8	30.1

Unit: wt%, * D0: detection only

핵연료 크러드 핵종 농도: 아연 주입 전후

	Sample-C	
	2009 (x 13.5)	2011
Cr-51	$9.609\text{E}+06 \pm 7.662\text{E}+05$	$<1.194\text{E}+05$
Mn-54	$1.231\text{E}+06 \pm 5.196\text{E}+04$	$2.077\text{E}+06 \pm 5.407\text{E}+04$
Co-57	$8.997\text{E}+04 \pm 3.148\text{E}+04$	$7.105\text{E}+04 \pm 1.001\text{E}+04$
Co-58	$2.059\text{E}+07 \pm 7.817\text{E}+05$	$3.637\text{E}+06 \pm 1.367\text{E}+05$
Fe-59	$4.448\text{E}+05 \pm 5.427\text{E}+04$	$<1.468\text{E}+05$
Co-60	$1.092\text{E}+06 \pm 5.318\text{E}+04$	$1.139\text{E}+07 \pm 2.901\text{E}+05$
Zn-65	$< 6.357\text{E}+04$	$1.537\text{E}+05 \pm 5.988\text{E}+04$
Zr-95	$4.385\text{E}+06 \pm 1.674\text{E}+05$	$4.455\text{E}+05 \pm 2.715\text{E}+04$
Nb-95	$7.081\text{E}+06 \pm 1.862\text{E}+05$	$9.373\text{E}+05 \pm 2.845\text{E}+04$
Ag-110m	$4.120\text{E}+05 \pm 3.496\text{E}+04$	$4.828\text{E}+04 \pm 1.145\text{E}+04$
Sb-125	$2.867\text{E}+05 \pm 1.175\text{E}+05$	$1.868\text{E}+05 \pm 4.290\text{E}+04$



아이오딘(옥소) 휘발 억제

아이오딘 (옥소) 거동 이해



pH 2.15
(pH 2.17)

pH 6.04
(pH 3.09)

pH 6.32
(pH 3.53)

pH 6.54
(pH 3.99)

pH 6.72
(pH 5.50)

pH 6.96
(pH 7.87)

pH 11.72
(pH 11.87)



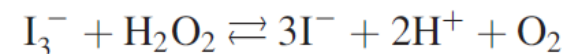
pH > 7, H₂O₂에 의한 휘발성 상실

Photograph of 5.0-mM NaI solutions after 2 kGy·h⁻¹ gamma irradiation for 4 h. Temperature at irradiation laboratory: 15°C. The values denoted above the photograph were the pH values measured after irradiation. The values in the parentheses were measured before irradiation. The vials were replaced with new ones after gamma irradiation.

○ Oxidation of I⁻ by H₂O₂ (pH < 6)

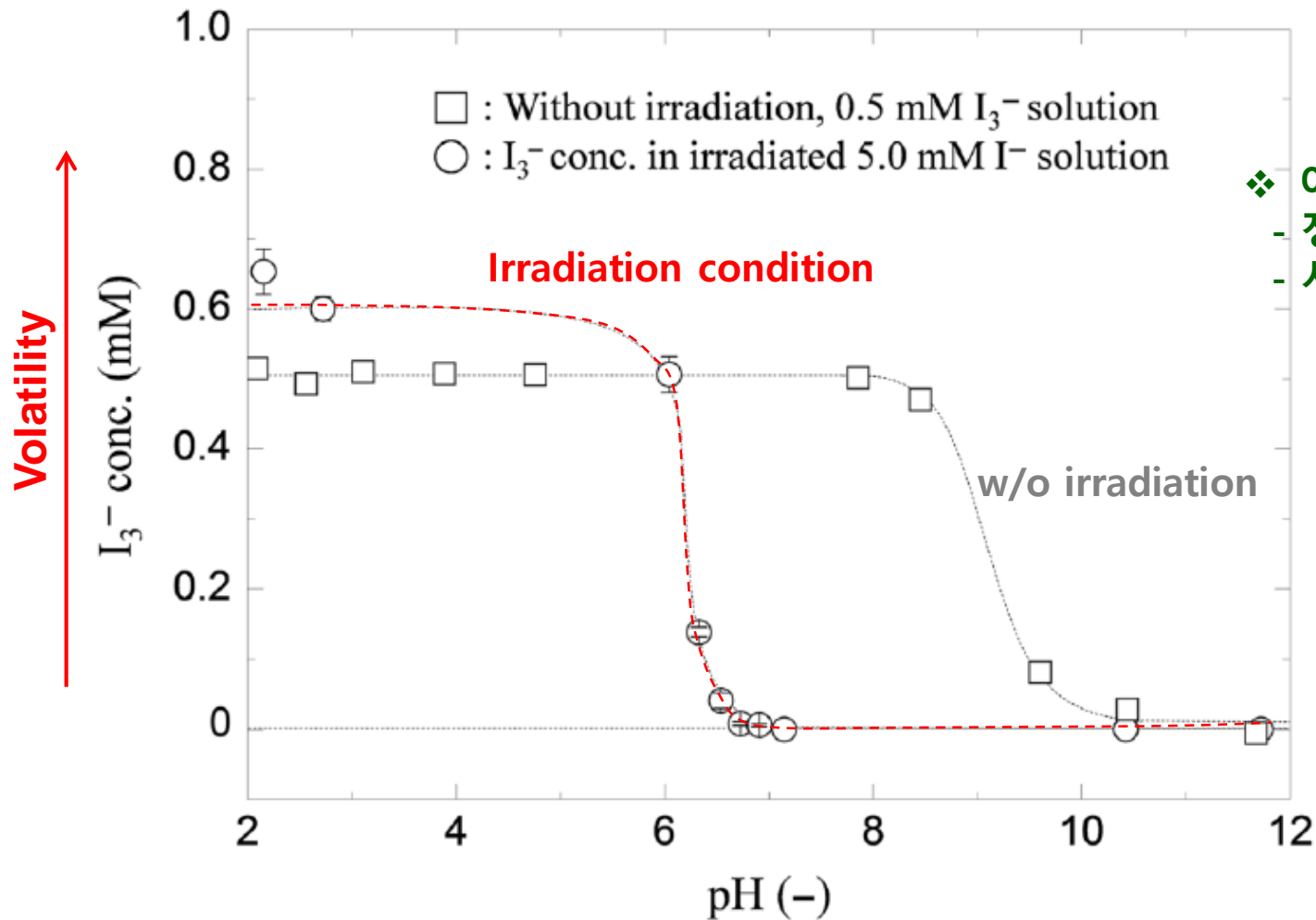


○ Oxidation of I⁻ by HO radical (full pH range)



S.-H. Jung, J.-W. Yeon*, et.al., Nuclear Science and Engineering: 181, 191–203 (2015)

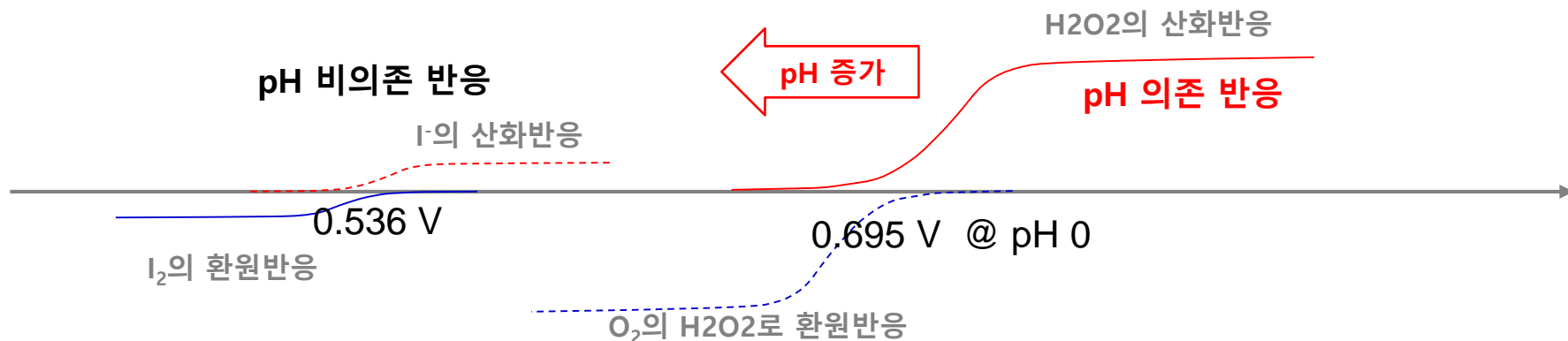
아이오딘 (옥소) 거동 이해



- ❖ 아이오딘 휘발 상실 pH
 - 정상 조건: pH > 10
 - 사고 조건: pH > 7

아이오딘 (옥소) 거동 이해

pH > 7에서 H₂O₂에 의한 아이오딘 휘발성 상실



$$\begin{aligned}
 \Delta E &= E_{\text{rex}} - E_{\text{ox}} = E^{\circ}_{\text{rex}} - (RT/nF) \cdot \ln([I^-]^2/P_{I_2}) - (E^{\circ}_{\text{ox}} - (RT/nF) \cdot \ln([H_2O_2]/(P_{O_2} \cdot [H^+]^2))) \\
 &= (0.536 - 0.695) - 0.059 \log([I^-]/P_{I_2}^{1/2}) + 0.059 \log([H_2O_2]^{1/2}/(P_{O_2}^{1/2} \cdot [H^+])) \\
 &= (-0.159) + 0.059 \text{ pH} + 0.059 \log([H_2O_2]^{1/2} \cdot P_{I_2}^{1/2} / (P_{O_2}^{1/2} \cdot [I^-]))
 \end{aligned}$$

아이오딘 (옥소) 함유 오염수 처리

□ 후쿠시마 원전 사고 직후 방사성 폐수 처리

- 방사성 아이오딘 휘발 억제
 - 폐수의 pH 10 이상 유지
- 대부분의 방사성 핵종의 침전 및 흡착
 - 철 가수분해 생성물과의 공침

□ 아이오딘 휘발 억제

- H_2O_2 환원력 이용
 - pH 7이상에서 아이오딘 휘발성 억제

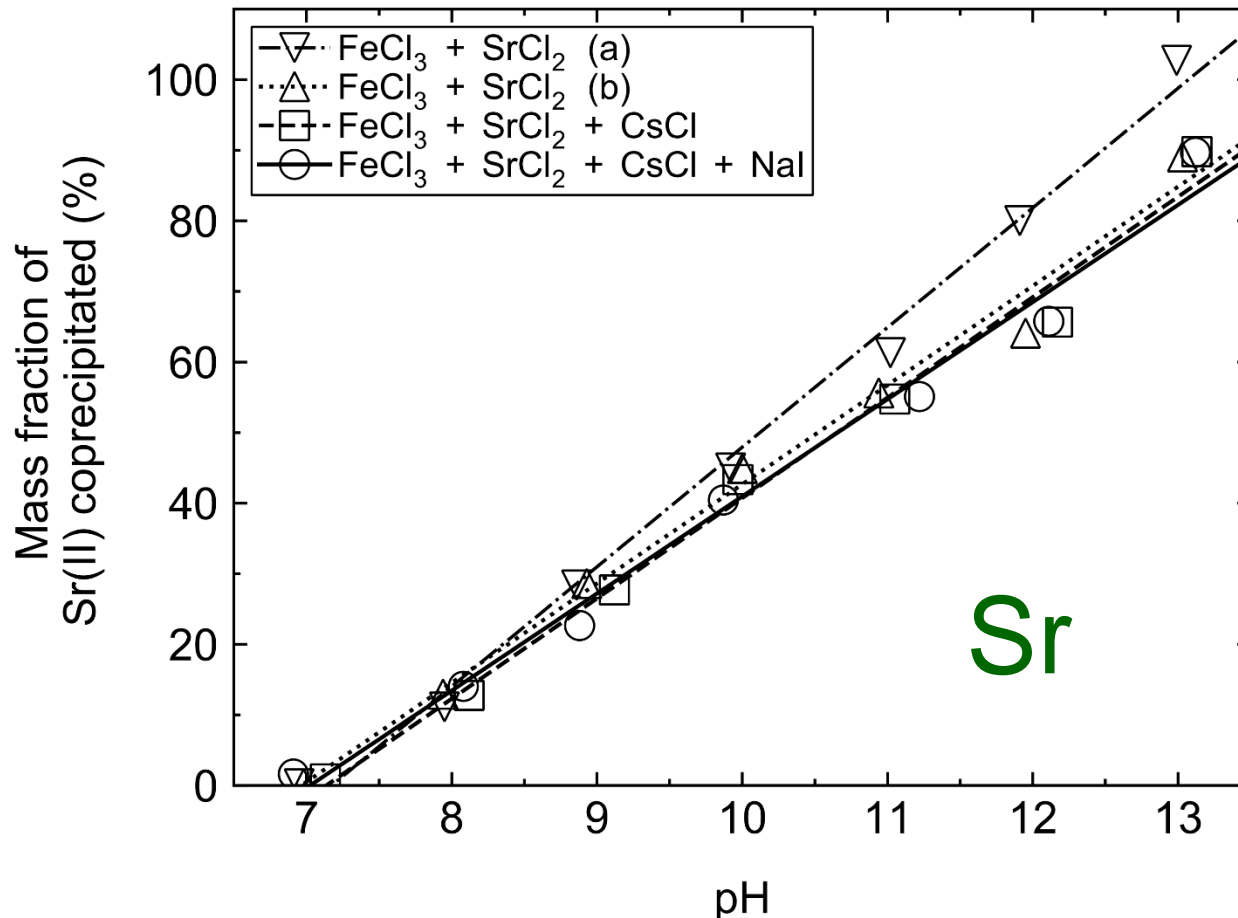


$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
 CsCl
 SrCl_2

아이오딘 (옥소) 함유 오염수 처리

○ H_2O_2 첨가 + pH 조절 \Rightarrow 침전물 분석

○ pH 7 이상에서 Sr 공침

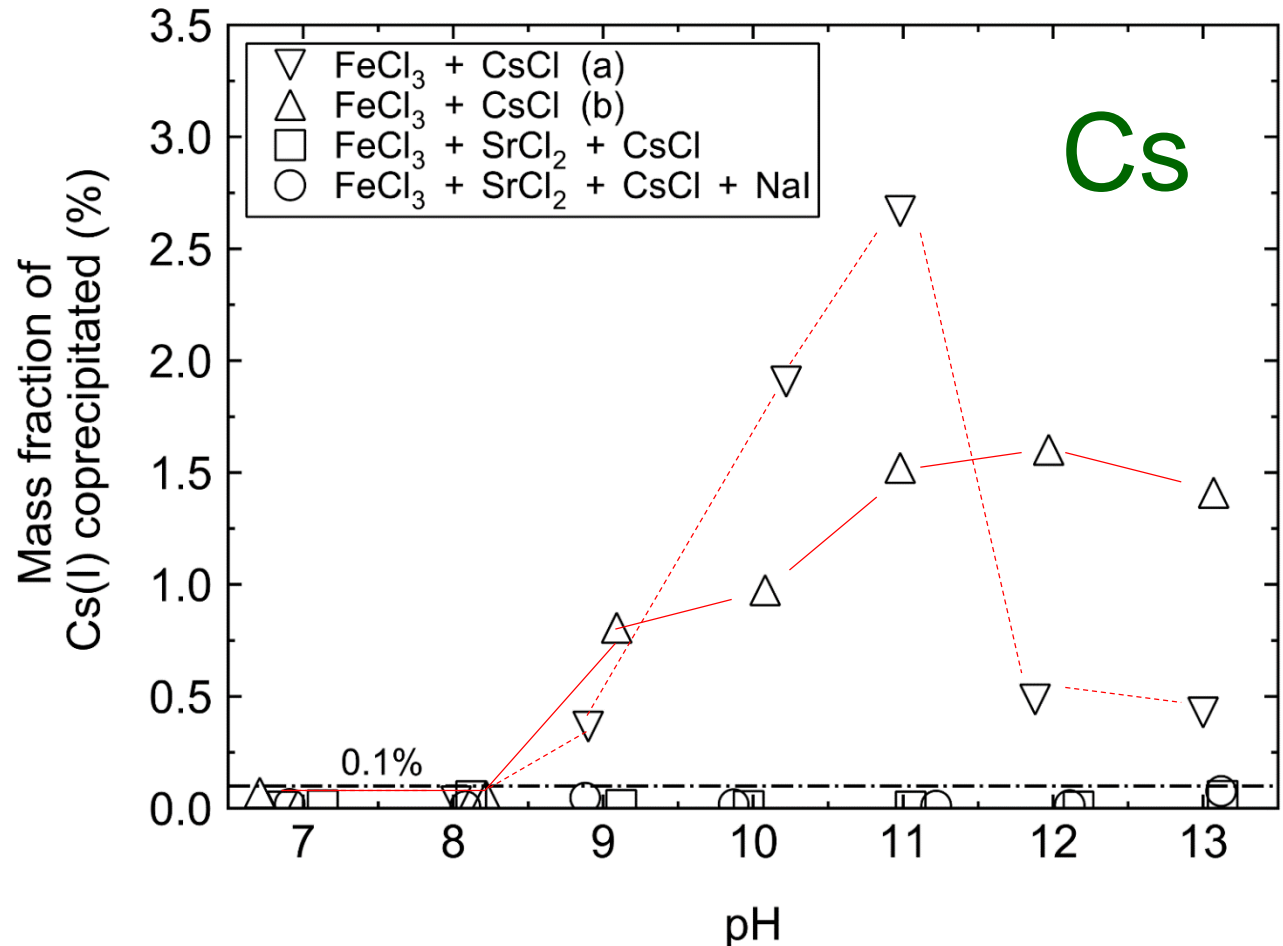


TaeJun Kim, Jei-Won Yeon*, et. al., J. Radioanal. Nuclear Chem. (2018) 316:1261–1266

아이오딘 (옥소) 함유 오염수 처리

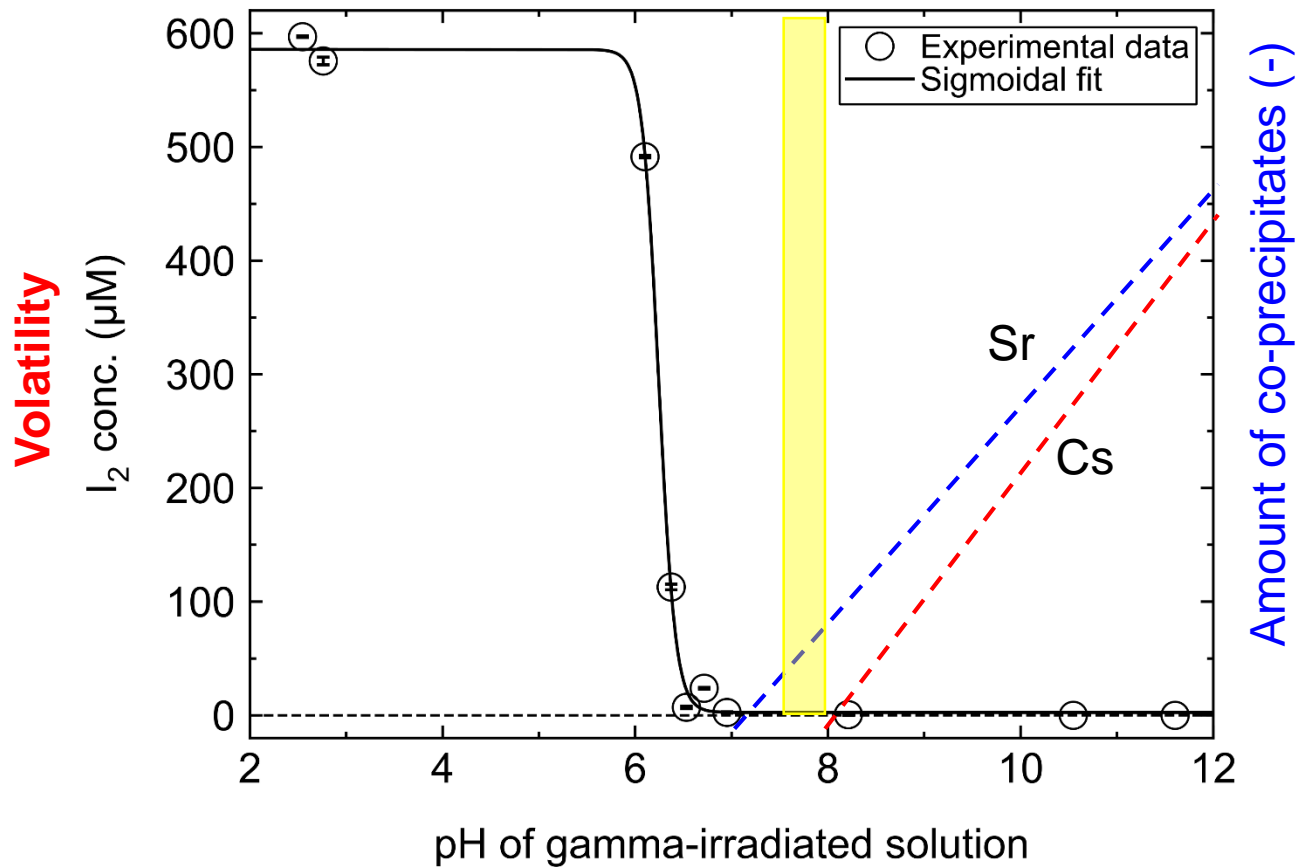
○ H_2O_2 첨가 + pH 조절 \Rightarrow 침전물 분석

○ pH 8 이상에서 Cs 공침, Sr 우선 공침



TaeJun Kim, Jei-Won Yeon*, et. al., J. Radioanal. Nuclear Chem. (2018) 316:1261–1266

아이오딘 (옥소) 함유 오염수 처리



TaeJun Kim, Jei-Won Yeon*, et. al., J. Radioanal. Nuclear Chem. (2018) 316:1261–1266

결과 요약



- ❖ 고온 열역학 관계식의 이해를 바탕으로 고온 화학 데이터의 정확도 향상에 영향을 미치는 핵심 열역학 인자를 파악함
- ❖ 물의 방사분해 거동에 미치는 유기물질, 공기, 불산수의 영향을 실험 데이터로 확인함
- ❖ 방사성 물질의 성분원소 농도-핵종 방사능 농도 간의 상관관계를 활용하여 추가적인 분석 신뢰성을 확보함
- ❖ 아이오딘 (옥소)과 H_2O_2 와의 산화환원 반응을 통해 아이오딘 휘발에 대한 pH 영향 특성을 이해함

Acknowledgments



- ❖ 핵종거동 현상 규명 및 방폐물 특성 검증 방안 개발 (KETEP RS-2023-00236697)
- ❖ 고준위 폐기물 특성 분석 (NRF 2021M2E3A 3040092)
- ❖ 중대사고 방사성 핵종 거동 규명 (NRF RS-2022-00144202)



감사합니다.