

'99 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

PWR 원전 A 원자로 정지시 산성-환원조건에서의
 ^{58}Co 및 ^{60}Co 의 용출거동에 대한 열역학적 해석

Thermodynamic Estimation of ^{58}Co and ^{60}Co Dissolution
in the Acid-Reducing Condition During a Reactor
Shutdown Period at PWR NPP Unit A

성기응, 정홍호*, 나정원, 김우철
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150
*충남대학교, 대전광역시 유성구 궁동 220

요 약

PWR 원전 A의 원자로 정지기간 중 1차계통 냉각재의 산성-환원 단계에서 ^{60}Co 방사능 제거량은 총 ^{60}Co 방사능 제거량의 약 1/4 정도인 반면, ^{58}Co 방사능 제거량은 총 ^{58}Co 방사능 제거량의 반 이상이 넘었다. 이러한 ^{60}Co 와 ^{58}Co 간의 상이한 용출거동을 해석하기 위해 Ni- 또는 Co-함유 산화물의 용해와 환원반응에 대한 표준 자유에너지 변화 값을 비교하였다. 결론적으로, 산성-환원 분위기에서의 ^{60}Co 및 ^{58}Co 의 용출은 열역학적으로, H_2 와 H^+ 가 공존하는 고온 수용액 중에서 MO나 M_2O_3 또는 $\text{M}(\text{OH})_2$ 나 MF_2O_4 와 같은 금속 산화물의 용해와 유사한 반응에 주로 의존하지만, ^{60}Co 용출의 경우에는 H_2 에만 의존하는 MF_2O_4 나 MO에서의 $\text{M}(\text{II}) \rightarrow \text{M}(\text{O})$ 환원과 유사한 주 반응과 경쟁하기 때문에 산성-환원 단계에서의 용출·제거된 양이 상대적으로 적은 것으로 추정된다.

Abstract

Over half of the total ^{60}Co activity and about a quarter of the ^{58}Co activity was removed in the acid-reducing condition during a reactor shutdown period at NPP Unit A. The different behavior between ^{60}Co and ^{58}Co dissolution was

investigated by comparing the standard free energy change in the dissolution and reduction of several kinds of cobalt-containing oxides. In the acid-reducing condition, the ^{60}Co and ^{58}Co dissolution was thermodynamically estimated to be mainly dependent on the reactions similar to the dissolution of MO , M_3O_4 , $\text{M}(\text{OH})_2$ or MFe_2O_4 in an high-temperature aqueous solution containing H_2 and H^+ , while ^{60}Co dissolution seemed to be competitive with the main reaction similar to the chemical reduction of $\text{M}(\text{II})$ in MFe_2O_4 or MO into $\text{M}(\text{O})$.

1. 서론

PWR 원전의 계획예방정비 기간 중 작업종사자의 주요 피폭선원은 ^{60}Co 와 ^{58}Co 이다. 이들은 출력운전 중에 비-화학양론적 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{3-x-y}\text{O}_4$ ($x > y$, $0.5 < x < 0.8$) 형태의 부식생성물 내에 존재하다가, 원자로 정지 시 조성되는 산성-환원 및 산성-산화 조건하에서 이 Nickel Ferrite의 용출거동에 따라 이온으로 용해되고 이온교환에 의해 제거된다고 보고되어 있다 [1, 2, 3]. 이에 따르면, 정지 수화학 처리기간중 시간에 따른 ^{60}Co 나 ^{58}Co 의 상대적 용출·제거율은 서로 유사하다고 볼 수 있다.

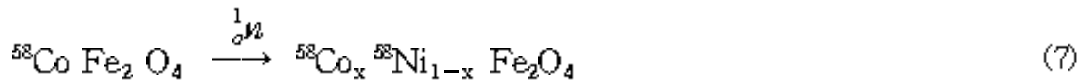
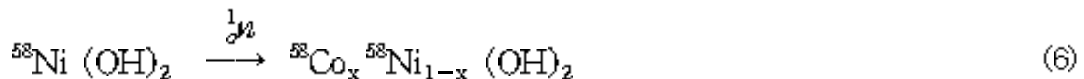
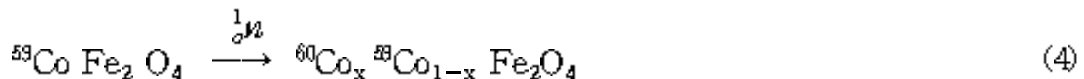
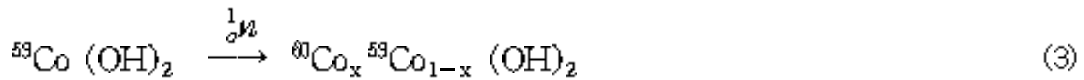
PWR 원전 A의 원자로 정지기간 중 ^{60}Co 과 ^{58}Co 방사능의 제거율은 Fig. 1과 같았고, $^{60}\text{Co}/^{58}\text{Co}$ 방사능비는 Fig. 2와 같이 계산되었다. Fig. 1 및 Fig. 2에서와 같이, ^{60}Co 방사능은 총 ^{60}Co 방사능 제거량의 대략 1/4 정도가 산성-환원 단계에서 제거되었고 나머지는 H_2O_2 를 주입한 후 조성된 산성-산화 단계에서 제거되었다. 대조적으로, ^{58}Co 방사능은 산성-환원 단계에서 총 ^{58}Co 방사능 제거량의 대략 60% 이상이 제거된 것으로 나타났다. 이는, ^{60}Co 의 주된 용출이 주요 부식생성물인 Nickel Ferrite의 $\text{Ni}(\text{II}) \rightarrow \text{Ni}(\text{O})$ 환원 및 수반되는 $\text{Ni}(\text{O}) \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ 산화반응에 의해 일어나지만 [2], ^{58}Co 의 주된 용출은 이와는 다른 용출기구에 의존함을 의미한다고 할 수 있다.

본 연구에서는, ^{60}Co 와 ^{58}Co 의 방사화학적 특성 및 PWR 원자로 정지 시 1차계통 냉각재 화학의 특성을 배경으로, Furnmery 등이 제시한 화학양론적 Ni이나 Co가 함유된 산화물과 Ferrite들의 환원과 용해반응에 대한 열역학 데이터를 사용하여 [4, 5, 6] 표준 자유에너지 변화 값을 산출·비교하고, PWR 원전 A의 원자로 정지기간 중 산성-환원 단계에서 보여준 ^{60}Co 와 ^{58}Co 용출거동의 상이성을 열역학적으로 해석하였다.

1.1. ^{60}Co 및 ^{58}Co 의 방사화학적 특성

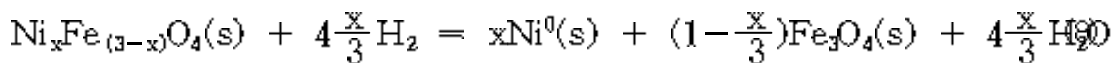
PWR 원전 작업종사자의 주요 피폭선원은 ^{60}Co ($t_{1/2} = 5.3$ 년) 및 ^{58}Co ($t_{1/2} = 74$ 일)이다. ^{60}Co 는 구조재질의 불순물로 미량 함유된 ^{58}Co 가 부식산화물 내에서 식 (1)~

(4)와 같이 방사화되어 생성된 핵종으로서, 1차계통 내에 장기간 낮은 농도로 존재한다. 한편, ^{60}Co 는, 재질성분으로 다량 함유된 ^{60}Ni 가 부식산화물 내에서 식 (5)~(7)과 같이 방사화되어 생성된 핵종이며, 핵연료주기 중에 평형을 이루지만 상당한 양이 계통 내에 존재한다 [2]. 이 부식산화물들의 방사화되기 이전과 이후의 화학적 특성은 거의 동일한 것으로 알려져 있다.

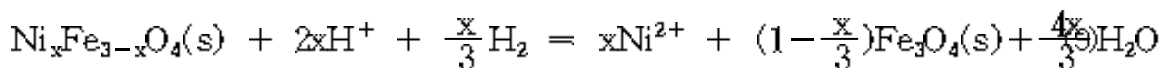


1.2. PWR 원자로 정지 시 1차계통 냉각재 화학의 특성

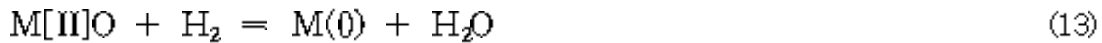
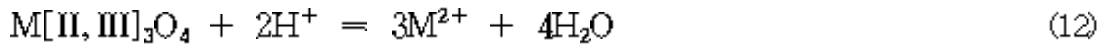
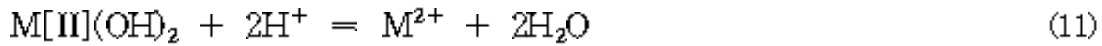
PWR 원전 출력운전 중 1차계통 냉각재의 화학조건은 pH_t 6.9~7.4 및 $\geq 25 \infty$ $-\text{H}_2/\text{kg}-\text{H}_2\text{O}$ 로 유지된다. 원자로 정지 후의 냉각재 화학은 조기 붕산화(Early Boration)에 의해 pH 4.6~4.8 범위의 산성-환원 분위기를 조성한다. 이 단계에서 주 부식생성물인 Nickel Ferrite는 식 (8)과 같이 H_2 와 반응하여 분해된다 [2].



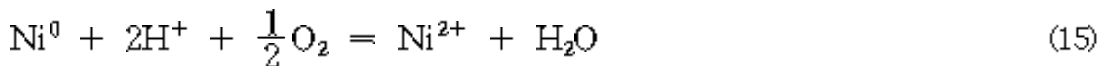
이 분해는 산성-환원 조건에서의 주 반응이며, Nickel Ferrite 격자 내에 존재하는 Ni(II)가 금속상태의 Ni(0)로 환원되고, Nickel Ferrite의 화학적 안정성은 냉각재 온도와 H_2 농도만의 함수이다 [2]. 또한 Nickel Ferrite가 H_2 와 H^+ 이 공존하는 냉각재 내에서 식 (9)와 같이 분해되면서 Ni(II)가 Ni^{2+} 로 이온화되는 부 반응이 동시에 일어난다 [2].



이외에도, 식 (10)~(12) 및 식 (13)에 수반되는 식 (14)와 같은 화학양론적 금속 산화물들(M : Ni 또는 Co)의 용해반응들이 일어날 수 있다 [4].



이후, 냉각재는 탈기되고(< 5 ∞-H₂/kg-H₂O) H₂O₂가 주입되면서 산성-산화 분위기로 바뀐다. H₂O₂는 냉각재 계통의 금속산화물 축매 상에서 O₂로 분해되어, 식 (15)와 같이, Ni(0)와 Co(0)를 Ni²⁺와 Co²⁺로 빠르게 산화·용해시킨다. 동시에, Nickel Ferrite가 더 이상 분해되는 것을 억제한다 [2].



생성된 Ni²⁺와 Co²⁺는 정화계통의 이온교환기에 의해 제거되며, 이 반응수율은 냉각재 온도와 Ni(0)와 Co(0)의 생성량 및 H₂O₂ 주입농도에 의존한다 [2].

2. 산성-환원 조건에서의 Ni 또는 Co-함유 산화물 분해 및 용해반응에 대한 표준 자유에너지 변화

⁶⁰Co와 ⁶⁰Co의 방사화학적 특성 및 원자로 정지 시 1차계통 냉각재 화학의 특성을 배경으로 PWR 원전 A에서의 ⁶⁰Co와 ⁶⁰Co 용출거동의 차이를 해석하기 위해, T. E. Hummery 및 R. E. Von Massow 등이 제시한 식 (16)과 열역학적 데이터(Table 1)를 사용하여 [4 5 6], 25~300 °C (298~573 K) 산성-환원 조건에서의 Ni과 Co가 함유된 화학양론적 산화물들의 용해반응과 환원반응에 대한 표준 자유에너지 변화 값, ΔG_R^o를 계산하고 열역학적 특성을 고찰하였다.

$$\Delta G_R^o = A + BT \log T + CT \quad (T=298.16 \sim 573.16 \text{ K}) \quad (16)$$

계산결과는, Table 1에서, 열역학적으로 자발적인 반응을 의미하는 -ΔG_R^o 값에 대해 (-)로, 열역학적으로 비-자발적인 반응을 의미하는 +ΔG_R^o 값에 대해 (+)로 표시하였다. 음(-)의 값을 지닌 반응들의 ΔG_R^o를 반응온도에 따라 도시하면 Fig. 3 및 Fig. 4와 같이 나타난다.

2.1. 화학양론적 Nickel 산화물 및 Ferrite의 표준 자유에너지 변화

Table 1에서 열거된 화학양론적 Nickel 산화물의 용해 또는 환원반응은 모두 열역학적으로 자발적($\Delta G_R^\circ < 0$)이며, $NiFe_2O_4$ 의 분해반응 11만이 열역학적으로 불가능($\Delta G_R^\circ > 0$)한 것으로 나타났다. 반면, Table 1의 분해반응 11과 유사한 Nickel Ferrite 분해반응 12는 열역학적으로 가능하며, $NiFe_2O_4$ 용해반응 2(ΔG_R° 가 최소)는 Fig. 3에서와 같이 열역학적으로 가장 우세한 것으로 나타났다.

원자로 정지 시 산성-환원 조건은 냉각재 pH 4.6~5.0 및 30~40 ∞ -H₂/kg-H₂O로 유지되는데, 이 경우 H₂가 H⁺보다 상대적으로 훨씬 많이 존재(몰농도 비 $[H_2]/[H^+] \gg 30$)한다. 이 수용액 조건에서는 반응 12가 반응 11 또는 반응 2보다 훨씬 더 유리하다고 볼 수 있다. 이러한 열역학적 관점에서 볼 때, PWR 원자로 정지기간 중 수화학 조건에 따른 ⁶⁰Co의 제거량은, 산성-환원 조건에서의 화학양론적 분해반응 12와 상응하는 비-화학양론적 Nickel Ferrite의 분해반응(식 (8) 참조)에 우선적으로 의존하며, 이차적으로는 화학양론적 용해반응 2와 상응하는 비-화학양론적 Nickel Ferrite의 용해반응(식 (9) 참조)에 의존하게 된다.

한편, Table 1의 Nickel 산화물들에 대한 ΔG_R° 값은 Fig. 3에서와 같이 반응온도가 낮을수록 더 낮은 것으로 나타났다. 이는 열역학적으로 산성-환원 산성-용해반응이 낮은 온도에서 더 잘 일어나며, 원자로 불시정지 시 산성-환원 단계에서 부식 산화물 내의 ⁵⁸Ni 및 ⁵⁸Co를 효율적으로 용출·제거시키기 위해서는 가급적 낮은 냉각재 온도에서 가능한 한 오랫동안 pH와 H₂ 용존농도를 유지하는 것이 바람직하다는 것을 의미한다.

2.2. 화학양론적 Cobalt 산화물 및 Ferrite의 표준 자유에너지 변화

Table 1에서 열거된 화학양론적 Cobalt 산화물의 용해 또는 환원반응의 경우는 반응 13과 반응 14를 제외한 모든 반응이 열역학적으로 자발적($\Delta G_R^\circ < 0$)으로 나타났다. Fig. 4에서와 같이, 열역학적으로 가장 우세한 것은 $NiFe_2O_4$ 용해반응 4(ΔG_R° 가 최소)로 나타났다.

Table 1의 반응 14는 화학양론적 Cobalt Ferrite의 분해에 의해 CoO가 생성되는 반응으로서, 반응 11의 Nickel Ferrite 경우와 마찬가지로, 열역학적으로 불가능한 것으로 나타났다. 한편, Table 1의 반응 13의 경우도 화학양론적 Cobalt Ferrite의 분해에 의해 금속 Co가 생성되는 반응으로서, 반응 12의 Nickel Ferrite 경우와는 달리, 열역학적으로 불가능한 것으로 나타났다. 즉, 산성-환원 조건에서 Cobalt Ferrite의 반응은 H₂만으로는 열역학적으로 불가능하며, Table 1의 반응 1과 같이 H⁺가 수용액 내에 공존하여야 일어날 수 있다는, Nickel Ferrite의 경우와는 다른, 특성을 보인다.

Table 1의 반응 4는 Co_3O_4 가 H_2 와 H^+ 과 반응하여 Co^{2+} 를 생성하는 반응으로서, Fig. 4에서와 같이, 열역학적으로 가장 우세한 것으로 나타났다.

한편, Fig. 4에서 Table 1의 Cobalt 산화물들에 대한 ΔG_R° 값은, Nickel 산화물들의 경우와 같이, 대체적으로 반응온도가 낮을수록 더 낮은 것으로 나타났다. 이는 원자로 계획정지 시 산성-환원 단계에서 부식산화물 내의 ^{60}Co 를 효율적으로 용출·제거시키기 위해서는 가급적 낮은 냉각재 온도에서 가능한 한 오랫동안 pH와 H_2 용존농도를 유지하는 것이 바람직하다는 것을 의미한다.

3. 산성-환원 조건에서의 ^{60}Co 및 ^{58}Co 용출 특성

Table 1과 Fig. 3 및 Fig. 4에서와 같이, ^{60}Co 및 ^{58}Co 가 부식산화물로부터 냉각재 내에 이온형태로 용출되는 반응들은 주로 냉각재 온도와 H_2 및 H^+ 의 농도에 의존한다.

^{58}Co 는 부식산화물인 Nickel Ferrite 내 ^{58}Ni 의 핵변환에 의해 생성된 핵종이기 때문에, 주로 Nickel Ferrite의 형태로 존재한다. 따라서, 냉각재 내로 ^{58}Co 가 용출되는 반응경로는 주로 Table 1의 반응 2와 유사한 비-화학양론적 Nickel Ferrite의 용해 또는 반응 11과 유사한 비-화학양론적 Nickel Ferrite의 환원(이 반응 후 H_2O_2 주입에 의한 산성-산화반응이 수반) 경로를 따르며, 후자가 주 반응으로서 더 우세하다고 할 수 있다. 따라서, 산성-환원 조건에서의 ^{58}Co 용출은, H_2 에만 의존하는, Table 1의 반응 12 및 반응 10인 NiFe_2O_4 나 NiO 에서의 $\text{Ni(II)} \rightarrow \text{Ni(0)}$ 환원과 유사한 반응과 경쟁하기 때문에, 산성-환원 단계에서의 용출·제거량이 산성-산화 단계에서보다 적게 나타난 것으로 추정된다.

^{60}Co 의 경우에는, ^{60}Co 가 재질 내의 불순물인 ^{60}Co 의 핵변환에 의해 생성된 핵종이며, 이를 함유한 부식산화물은 Nickel Ferrite의 형태보다는 CoO 나 Co_3O_4 또는 Co(OH)_2 나 CoFe_2O_4 등에 상응하는 화학양론적 또는 비-화학양론적 산화물의 형태로 존재할 것이다. ^{60}Co 의 용출은 산성-환원 조건에서 Nickel Ferrite의 환원반응이 Ni^{2+} 를 생성하는 용해반응과 경쟁되는 만큼 방해하는 것과는 다르다. 즉, H_2 만에 의한 Cobalt Ferrite의 분해반응이 열역학적으로 불가능하기 때문에, 산성-환원 조건에서의 ^{60}Co 용출은 상기의 Cobalt 산화물들의 용해반응에 준하여 직접 냉각재 내에 Co^{2+} 이온형태로 용출될 것이다. 따라서, 원전 A의 정지 시 산성-환원 단계에서 ^{60}Co 가 산성-산화 단계에서보다 상대적으로 더 많이 용출된 것으로 추정된다.

이러한 열역학적 추론에 의하면, 부식산화물의 주된 형태인 Mixed Nickel Ferrite 내의 Cobalt는 대부분 ^{60}Co 일 것이라고 조심스럽게 추정해 볼 수도 있을 것이다.

4. 결 론

PWR 원전 A의 원자로 정지기간 중 1차계통 냉각재의 산성-환원 단계에서 나타난 ^{60}Co 와 ^{59}Co 간의 상이한 용출거동에 대한 열역학적 해석의 결과는 다음과 같다.

산성-환원 분위기에서의 ^{60}Co 및 ^{59}Co 의 용출은, 열역학적으로, H_2 와 H^+ 가 공존하는 고온 수용액 중에서 MO 나 M_3O_4 또는 $\text{M}(\text{OH})_2$ 나 MFe_2O_4 와 같은 금속 산화물의 용해와 유사한 반응에 주로 의존하지만, ^{60}Co 용출의 경우는 H_2 에만 의존하는 MFe_2O_4 나 MO 에서의 $\text{M}(\text{II}) \rightarrow \text{M}(\text{I})$ 환원과 유사한 주 반응과 경쟁하기 때문에 산성-환원 단계에서의 용출·제거된 양이 상대적으로 적은 것으로 추정된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 지원에 감사의 뜻을 표한다.

참고문헌

1. "The Solubility of Simulated PWR Primary Coolant Corrosion Products-Part I", Revision 3 EPRI NP-4248(1986).
2. C. J. Wood. "PWR Primary Water Chemistry Guidelines: Revision 3", EPRI- TR-105714 (1995).
3. H. Hosokawa, K. Ishida, et al., "A Mechanism of Ferrite Formation on BWR Fuel Surface" JAIF International Conference, 130-136 (1998).
4. T. E. Rummery and D. D. Macdonald. "Prediction of corrosion product stability in high-temperature aqueous system", J. Nuclear Materials, 55, 23-32 (1975).
5. P. R. Tremaine, T. E. Rummery, et al., "Corrosion product stability in high-temperature aqueous system-Deuterium isotope effects", J. Nuclear Materials, 68, 351-354 (1977).
6. R. E. Von Massow, G. R. Sullivan, et al., Atomic Energy of Canada Limited Report AECL-4582 (1975).
7. R. P. Sandoval, R. E. Einziger, et al., "Maximum Permissible Radioactive Release for Spent Fuel Shipments : Crud Data Base", SAND 88-13-58.

Table 1 The reactions of metal oxide dissolution and reduction considered in the acid-reducing condition, the thermodynamic constants for calculation of the standard free energy change, and the direction of the reactions in an aqueous solution containing H₂ and/or H⁺ at 298~573K [5-7].

No		Reaction	A	B	C
1	-	CoFe ₂ O ₄ +H ₂ +6H ⁺ =Co ⁺⁺ +2Fe ⁺⁺ +4H ₂ O	-2.35E+05	-7.8.E+00	3.76E+02
2	-	NiFe ₂ O ₄ +H ₂ +6H ⁺ =Ni ⁺⁺ +2Fe ⁺⁺ +4H ₂ O	-3.03E+05	-1.16E+02	7.03E+02
3	-	CoO+2H ⁺ =Co ⁺⁺ +H ₂ O	-1.01E+05	2.30E+01	2.23E+01
4	-	Co ₃ O ₄ +H ₂ +6H ⁺ =3Co ⁺⁺ +4H ₂ O	-4.27E+06	-6.82E+01	4.67E+02
5	-	Co(OH) ₂ +2H ⁺ =Co ⁺⁺ +2H ₂ O	-9.47E+04	-5.72E+01	2.15E+02
6	-	Ni+2H ⁺ =Ni ⁺⁺ +H ₂	-4.57E+04	4.98E+01	-1.23E+02
7	-	NiO+2H ⁺ =Ni ⁺⁺ +H ₂ O	-9.73E+04	3.2.E+00	8.02E+01
8	-	Ni(OH) ₂ +2H ⁺ =Ni ⁺⁺ +2H ₂ O	-9.57E+04	-8.05E+01	2.72E+02
9	-	CoO+H ₂ =Co+H ₂ O(L)	-5.40E+01	-4.65E-02	2.19E-01
10	-	NiO+H ₂ =Ni+H ₂ O(L)	-5.15E+01	-4.61E+01	2.02E-01
11	+	3NiFe ₂ O ₄ +H ₂ =3NiO+2Fe ₃ O ₄ +1H ₂ O(L)	-1.53E+01	-1.24E-01	4.13E-01
12	-	3NiFe ₂ O ₄ +4H ₂ =3Ni+2Fe ₃ O ₄ +4H ₂ O(L)	-1.70E+02	-2.63E-01	1.02E+00
13	+	3CoFe ₂ O ₄ +4H ₂ =3Co+2Fe ₃ O ₄ +4H ₂ O(L)	1.28E+01	-2.10E-01	8.73E-01
14	+	3CoFe ₂ O ₄ +H ₂ =3CoO+2Fe ₃ O ₄ +1H ₂ O(L)	1.75E+02	-7.03E-02	2.15E-01

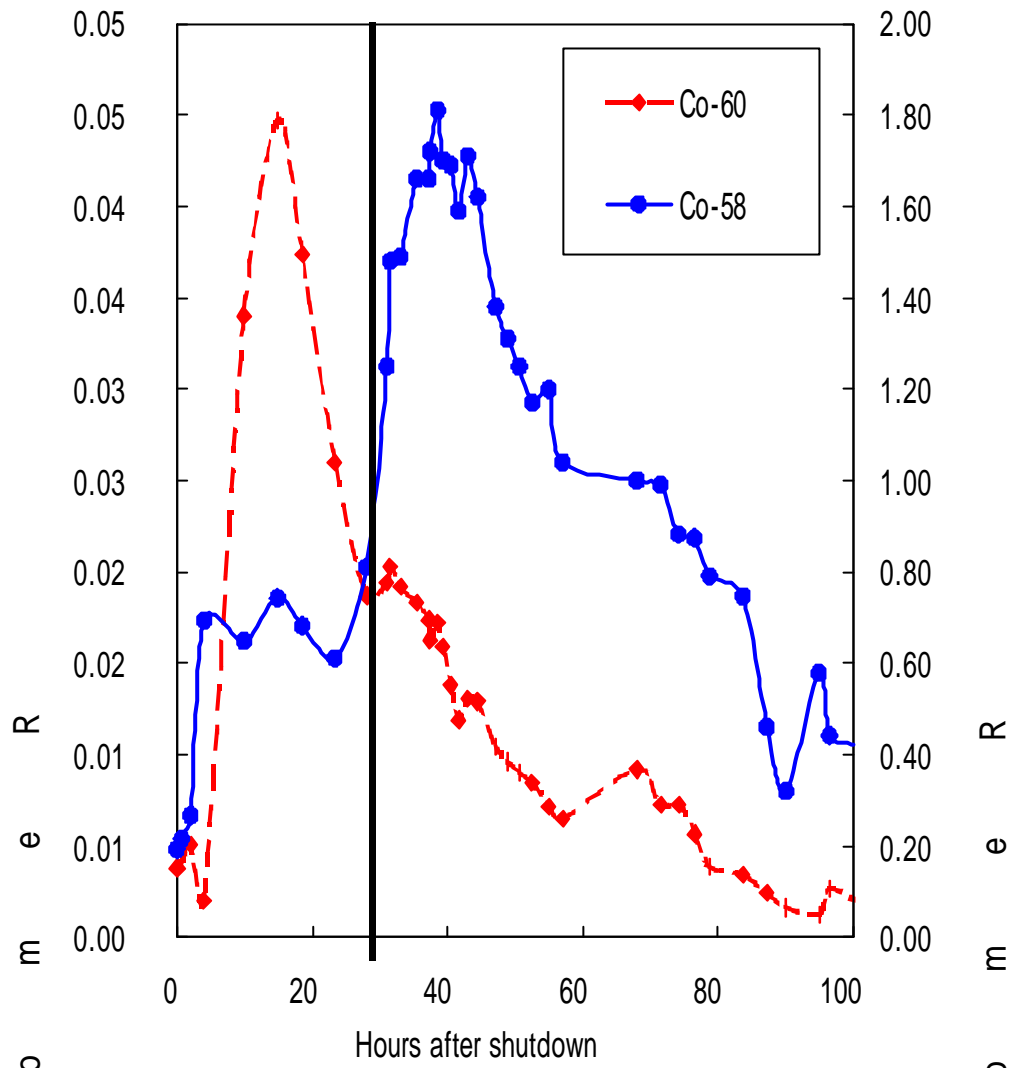


Fig. 1 Removal rate of Co-58 and Co-60 during shutdown operation for the Nth annual inspection of K unit A.

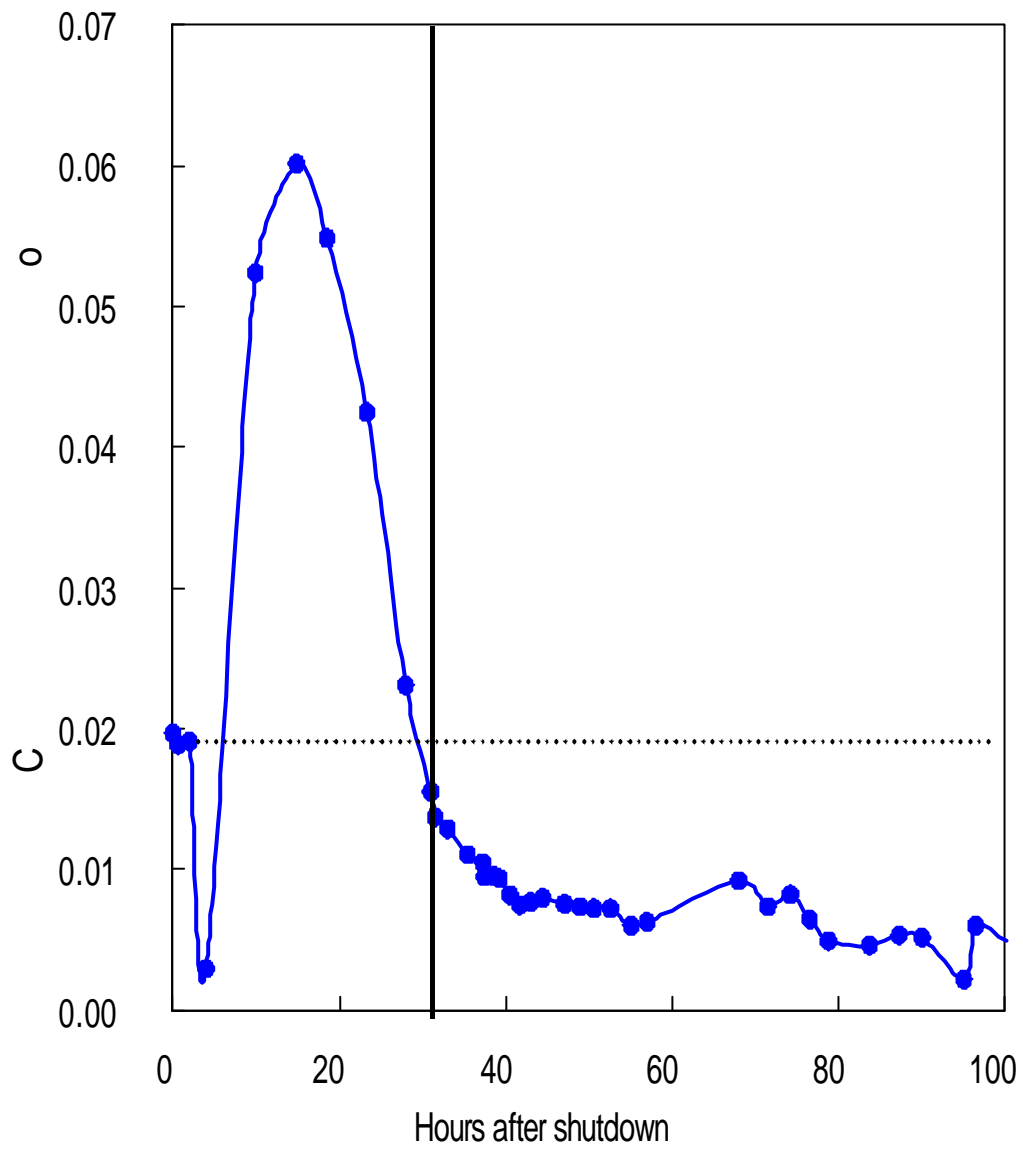


Fig. 2 Activity ratio of $^{60}\text{Co}/^{58}\text{Co}$ during a reactor shutdown period at NPP Unit A.

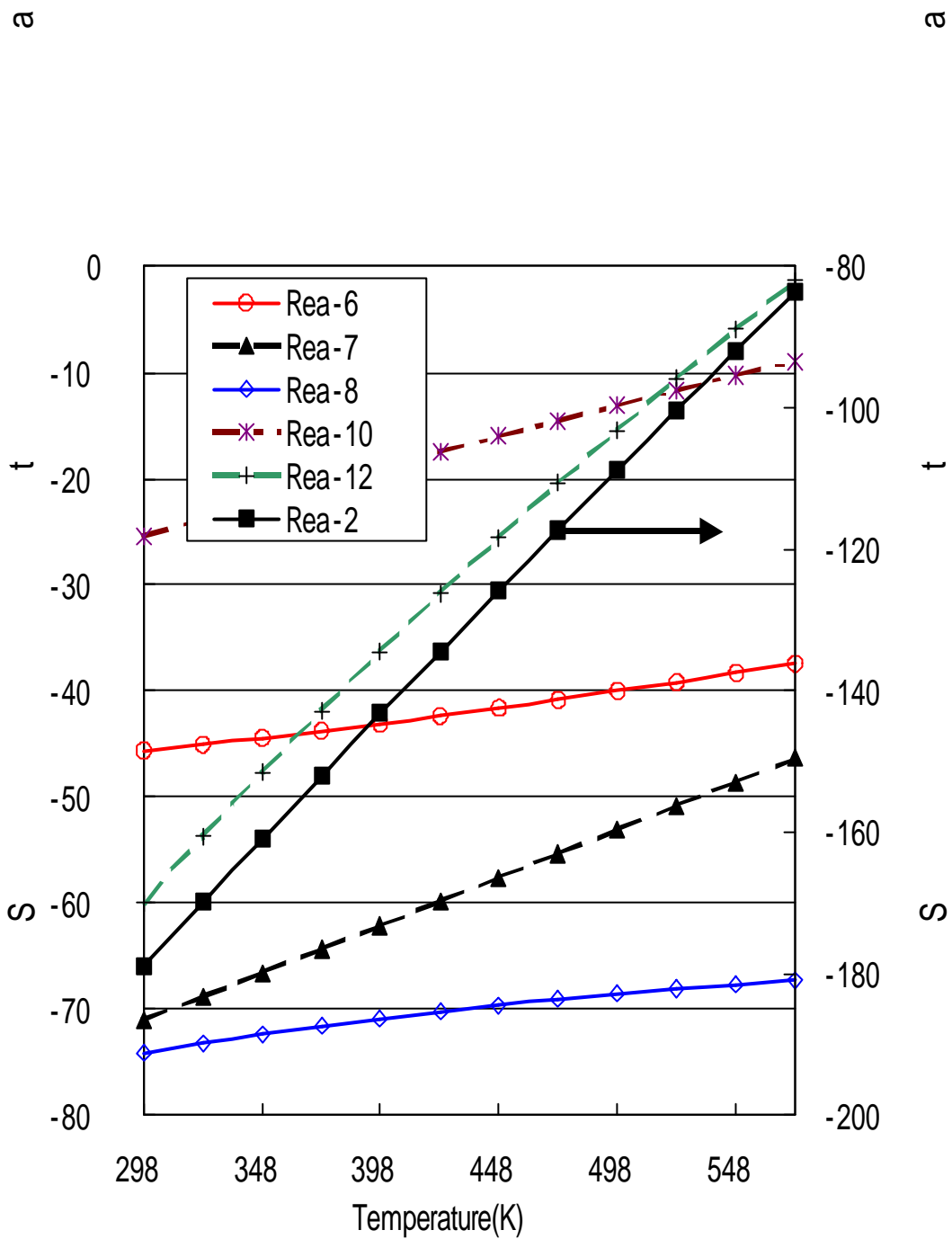


Fig. 3 The standard free energy changes of dissolution and reduction reactions of nickel oxides during acidic-reducing condition at 298~573 K.

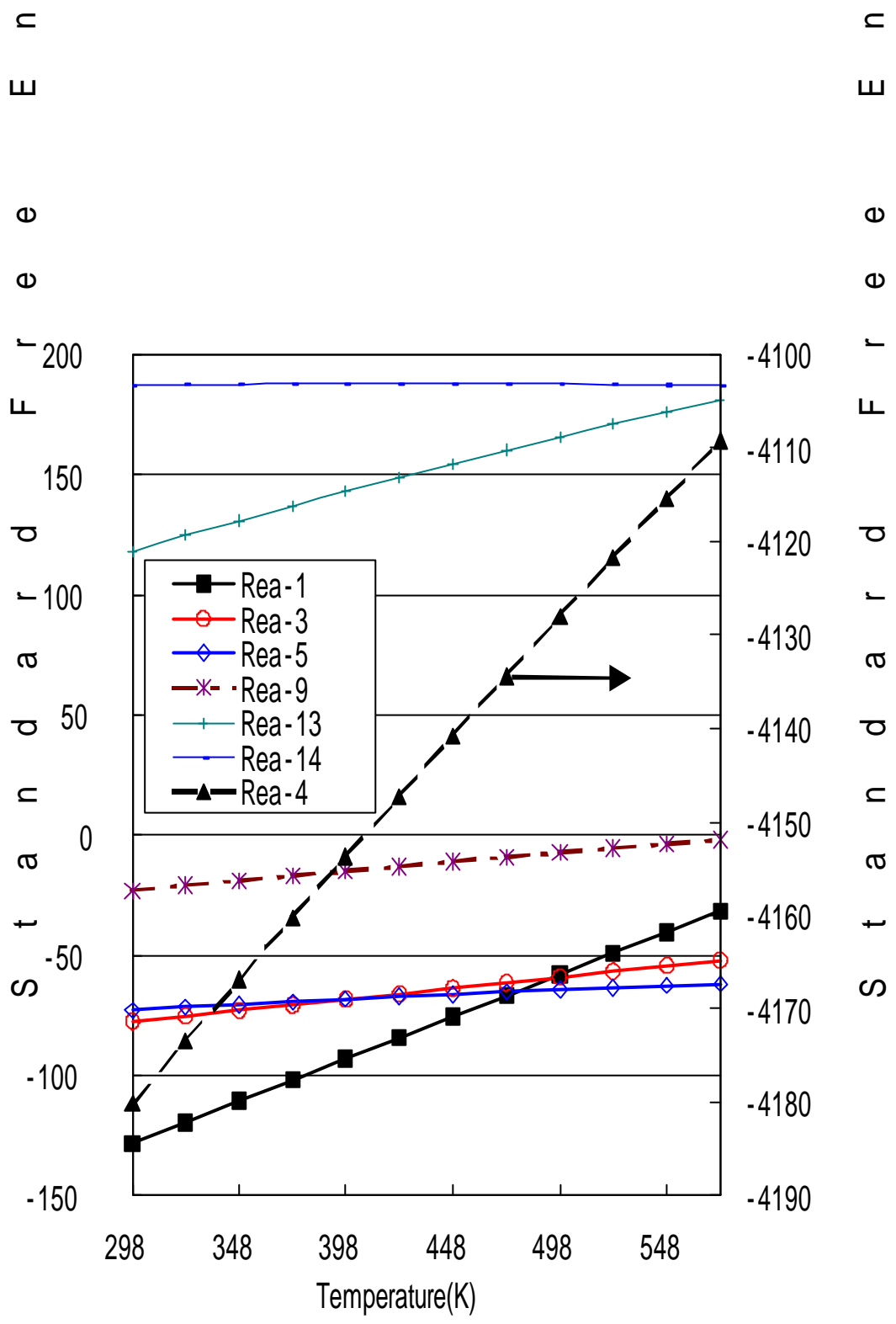


Fig. 4 The standard free energy changes of the dissolution and reduction reactions of cobalt oxides during acidic-reducing condition at 298~573 K.