

2004 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회
붕산수용액의 화학변화에 대한 중성자 조사영향
최계천 · 최영구 · 정용주 · 연제원 · 김원호
한국원자력연구소, 원자력화학연구부
대전광역시 유성구 덕진동 150

Influence of neutron irradiation on Chemistry change of boric acid aqueous solution

Ke-Chon Choi · Yong-Ku Choi · Yongju Jung · Jei-Won Yeon · Won-Ho Kim
Korea Atomic Energy Research Institute,
150 Dukjin-dong, Yusong-gu, Taejon 305-353, Korea
nkcchoi@kaeri.re.kr

요약

일차계통 냉각재의 주성분인 붕산 수용액에 중성자를 조사하여 생성되는 리튬의 양과 pH 변화 등과 같은 붕산수의 화학변화를 연구하였다. 붕산수에 중성자가 조사되면 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 핵반응으로 인해 리튬이 생성된다. 리튬의 생성량은 붕소의 농도 및 중성자 조사시간에 비례하여 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 의 핵반응으로 소모된 붕소의 양은 평균 5.6~14.1% 범위로 나타났다. 또한 물의 방사분해 생성물(radiolysis products)인 과산화수소, 수소 및 산소의 양을 측정하였다. 특히 과산화수소의 양은 붕소 농도에 비례하여 증가하는 경향을 보였으나 조사시간에는 반비례하여 감소하였다. 조사 후 붕산 수용액의 pH는 생성된 리튬으로 인해 상승할 것으로 예측하였으나 붕소의 농도가 높을수록 낮아지는 것으로 나타났다.

Abstract

Thermal neutron irradiation experiments on the boric acid solutions that are the major components of primary coolant, were performed. The change of boric acid chemistry such as both the amount of produced ^7Li and pH change was investigated. Lithium is generated from $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ nuclear reactions when a thermal neutron was irradiated on boric acid solutions. A trend was observed that the amount of produced lithium increases linearly with the concentration of boron and the irradiation time. The reduced boron amount by the nuclear reactions was in the range of 5.5 and 14.1%. Furthermore,

the quantities of hydrogen peroxide, hydrogen and oxygen were measured, which are the radiolysis products of water. It is a notable feature that an amount of hydrogen peroxide increased linearly with the concentration of boron but decreased with irradiation time. The pH value of boric acid after irradiation was expected to increase due to produced lithium, but decreased with increasing the boron concentration.

Key word ; neutron irradiation, boric acid, ^{10}B , ^7Li

1. 서론

최근 원자로의 수명연장과 방사선량(radio activity)의 저감화를 위하여 냉각계통의 수화학(water chemistry)조절에 대한 다양한 방법과 기술들이 제안되고 있다. 원자로 내 일차 냉각 계에 부식생성물 입자의 생성 등은 냉각재의 방사분해(radiolysis)로 생성되는 화학종과 H_3BO_3 , LiOH , H_2 및 pH 등 수화학 조절제와 밀접한 관계가 있다. 원자로의 수화학에서 이용되고 있는 기술은 계통내 공급수에 일정한 농도의 수소기체를 주입(Hydrogen Injection Chemistry)하여 환원분위기를 조성해줌으로써 응력 부식균열(stress corrosion cracking)을 완화시키는 방법[1-3]과 작업자의 보호측면에서 방사선피폭의 주선원인 Co-60, Co-58의 침적을 억제하기 위하여 일차 냉각계통의 표면에 Zn을 침투시켜 산화막을 형성시키는 방법 등은 최근 여러 나라에서 활발하게 연구하고 있는 수화학(water chemistry)기술 내용이다 [4-7].

원자로의 최적화 운영을 위하여 냉각재로 첨가되는 화학첨가제와 원자로 내 재료물질들은 핵반응에 의하여 핵분열성 입자를 생성시켜 방사선량을 높게 하거나 구조물에 퇴적되기도 하고 pH를 비롯한 물리 화학적 특성에 영향을 미칠 것으로 예측하고 있다. 따라서 원자로 내 운영환경에서 첨가제에 대한 특성과 거동을 정확히 알고 평가하기 위하여, 먼저 냉각재의 성분원소에 대한 분석법의 확립과 원자로 내 모사 환경에서 방사 화학적 검증 실험이 필요하다. 특히 열중성자를 이용한 조사실험의 경우 조사재가 고체일 때, 장시간의 조사에 따라 수반되는 물리적 현상을 비교적 쉽게 제어할 수 있어 조사를 이용한 이화학적 특성연구가 활발하게 이루어지고 있으나 조사재가 용액상태인 경우 방사선 조사에 의한 용기내의 압력상승과 발열에 의한 온도 제어의 어려움으로 아직까지 국내에서는 액상의 시료를 전혀 리과정 없이 장시간 직접 조사시킨 예는 거의 없었다[8-9]. 또한 용액내의 방사분해에 의한 가스의 팽창으로 캡슐이 파손될 경우 오염 확산의 문제 때문에 용액에 대한 중성자조사 실험은 매우 제한적이다.

몇몇 해외의 수화학 연구발표 자료를 보면, B. Pastina, J. Isabey, B. Hickel 등이 가압 경수로(PWR)일차 냉각재의 방사분해에 관한 수화학 영향 연구에서, 수소와 붕소가 함유되어 있는 용액을 실험 원자로에서 중성자 조사시킨 후, 냉각재의 방사분해로 생성되는 산소와 과산화수소의 양을 측정하여 조사선량과 붕산수의 농도, pH, 수소 및 아연을 첨가하였을 때의 영향을 조사하였다[10]. 이와 같이 용액에 대한 열중성자 조사 실험은 방사분해에 의한 생성물들의 거동을 예측하게 됨으로써 원자로 내의 최적화 운영 환경에 문제점 해결을 용이하게 할 수 있다. 특히 원자로 내 냉각재에 있어서 pH 조절은 방사선 준위뿐만 아니라 부식생성물의 확산 및 핵연료 피복관의 부식문제에도 매우 밀접한 관계가 있다. 가압 경수로의 경우 일차 냉각수에 열중성자 흡수체인 수용성 ^{10}B 을 핵반응 조절용으로 첨가하고 있으며 ^{10}B 에 의한 pH 저하를 막기 위해 LiOH를 첨가하여 pH를 6.90~7.4로 유지하고 있다. S. Anthoni는 가압 경수로의 냉각재에 대한 이론적인 연구와 loop 실험에서 pH 변화에 따른 방사선의 세기를 측정된 결과, 중성부근의 (pH 7.0~7.2) 방사선 선량율이 pH 5.0~6.0 에서 측정된 방사선의 선량율 보다 현저하게 저하되어 있음을 확인하였다[11] 그러나 pH조절을 위한 과도한 LiOH의 첨가로 pH가 상승하면 Zr 피복관을 부식시키는 원인이 된다. 또한 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 의 핵반응으로 하루에 1.73 %의 ^{10}B 가 ^7Li 으로 전환되는 과정에서 pH 및 원자로 내 재료물질에 직·간접적인 영향을 미칠 수 있게 되므로 붕산과 LiOH의 농도유지는 원자로의 반응도와 경제적 운용측면에서 매우 밀접한 관계가 있다[12].

본 연구에서는 액상의 붕산수를 중성자 조사시켰을 때 일어나는 수화학적 거동을 알아보기 위하여 조사 후 생성된 Li과 감소된 붕소의 양을 측정하였으며 물의 방사분해로 생성되는 H_2O_2 및 가스상의 H_2 , O_2 등의 원소들을 정량하였다. 이와 같이 액상의 시료를 조사하여 얻은 실험적 경험은 원자로의 내 최적화를 위한 화학조건을 더욱 근접하게 모사할 수 있는 정보를 제공함으로써 화학 첨가제의 화학적 특성과 영향평가에 대한 연구가 보다 활발하게 진행될 수 있을 것으로 생각한다.

2. 실험

2.1. 기기 및 시약

Li의 정량은 Zeeman 효과의 보정이 가능한 불꽃 없는 원자 흡수 분광 광도기(Perkin elmer Model 5100, USA)로서 원자화장치로서는 전기 흑연로가 장착된 기기를 이용하였으며 원자화를 위한 흑연로의 온도설정 및 시료의 주입속도와 측정과장, 슬릿, 기타의 측정요소 항목들은 장치 내 시험 절차에 따라 수행하였다. 실험에 사용된 ^{10}B 은 Aldrich사의 A.C.S급으로서 ^{10}B 의 함량이 99.5%이다. 이차증류수는 탈염수를 Millipore 사의 Milli-Q

plus ultra pure water system에 통과시켜 사용하였으며 기타 실험실 장비기구를 이용하였다.

2.2. 붕산수의 열중성자 조사

연구용 원자로에서 밀봉캡슐을 조사시키기 위하여 캡슐을 수압으로 Pool형의 원자로 노심부로 보내는 수압 이송관(Hydraulic Tube System: HTS)을 이용하였다. HTS공의 평균 중성자 속의 세기는 6.5×10^{13} n/cm²sec 이고, 붕산수 농도와 조사시간을 달리하면서 조사하였으며 0.5~1시간 조사시킨 후 실온에서 48시간 냉각하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 붕산수의 열중성자 조사 및 Li의 정량

Table 1은 233~932 $\mu\text{g/ml}$ 붕산수를 조사시간을 각각 다르게 하여 조사한 후 핵반응으로 생성된 Li를 측정된 결과이다. $^{10}\text{B}(n, \alpha)$ 의 열중성자흡수 단면적을 3847 barn(at 0.0253 eV), 원자로의 평균 중성자 속 6.5×10^{13} n/cm²sec 의 세기로 233 $\mu\text{g/ml}$ ^{10}B 을 30분 간 조사하였을 경우 이론적 계산(이하 계산 값)에 의하여 생성되는 Li의 농도는 0.13 $\mu\text{g/ml}$ 이고 실제 중성자조사 후 측정(이하 측정값)한 값은 0.09 $\mu\text{g/ml}$ 으로서 Li 생성도는 69.2%를 나타내었다. 조사시간을 같게 한 후 ^{10}B 의 농도를 증가하였을 경우 Li 생성도는 30.8, 67.3%로 각각 나타났다. Figure 1은 조사시간을 증가시키면서 233~932 $\mu\text{g/ml}$ 의 붕산수에 대한 Li 생성량을 측정된 결과이다. 233 $\mu\text{g/ml}$ 붕산수의 경우 조사시간의 증가에도 불구하고 Li 생성량의 변화는 없었다. 그러나, 932 $\mu\text{g/ml}$ 붕산수의 경우 조사시간이 증가함에 따라 Li의 생성량도 함께 증가하는 경향을 나타내었다.

3.2. 열중성자조사에 의한 붕소의 감소

원자로 내에서 붕산수는 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 의 핵반응에 의하여 감소 되면서 Li으로 전환된다. Table 2는 중성자 조사전의 붕산수 농도 233~932 $\mu\text{g/ml}$ 을 30~120분 간 조사하였을 때 감소되는 붕산수의 농도를 측정된 결과이다. 붕산수 농도 233~932 $\mu\text{g/ml}$ 을 30분 간 조사하였을 때 5.5 ~14.1% 감소 되었다. 60분 간 조사하였을 때 붕소의 감소율은 8.4~14.2%를 나타내었고 120분 간 조사하였을 때도 비슷한 감소율을 각각 나타내었다. 붕산수의 농도와 조사시간의 증가에도 불구하고 붕소의 감소율의 선형성을 보기 어려웠다. 이러한 이유는 한정된 조사시간(2시간 미만)과 낮은 농도(932 $\mu\text{g/ml}$ 이하)로 핵반응의 수율이 균일하지 못한 것으로 판단된다.

3.3. 중성자조사 전.후 pH 변화

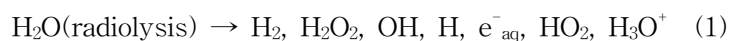
핵반응으로 생성된 Li이 붕산수용액의 pH에 미치는 영향을 조사하기 위하여 233~932 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 의 붕산수를 중성자 조사시킨 후 pH를 측정하여 Figure 2에 나타내었다. figure 2의 결과에서 보는 바와 같이 조사 후 생성된 Li의 영향으로 pH가 상승(알칼리화)할 것으로 예상되었으나 붕소의 농도가 진할수록 pH는 오히려 낮아지는 경향을 나타내었다. 이와 같이 pH가 낮아지는 이유는 핵반응에 의한 셀 내부의 온도상승과 물의 방사분해로 생성된 분자성 물질(H_2 , O_2 , H_2O_2) 및 작용기(H, OH, HO_2)등이 붕소와의 결합으로 polyborate를 형성함으로써¹³ 중성자 조사전 붕산수의 해리 상수보다 조사후의 해리 상수가 커져 강한 산성을 띠기 때문으로 생각되며 보다 구체적인 보강 실험이 필요하다.

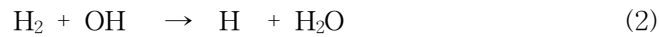
3.4. 열중성자조사 후 생성된 가스의 성분분석

물의 방사분해(radiolysis)로 생성되는 여러 가지 성분들은 분자 물질(H_2 , O_2 , HO_2)과 작용기(H_2O ,...)등이며 이들은 대부분 원자로 내 수화학 환경과 밀접한 관계를 지닌다. Table 3은 붕산수 233 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 을 30분간 중성자 조사시킨 후 앰플 내 존재하고 있는 가스의 성분을 가스 질량분석기로 분석한 결과이다. 생성된 가스의 성분은 일부 공기 중의 접촉에 의한 CO_2 와 N_2 및 Ar등이 미량 검출되었으며 대부분 물의 방사분해로 생성된 수소와 산소로서 생성 물비는 각각 1.97 및 2.00이었다.

3.5. 열중성자조사 후 생성된 과산화수소의 정량

과산화수소는 원자로 내 재료물질의 부식을 일으키는 산소의 주 원천이다. 붕산수의 조사 후, 물의 방사분해로 생성된 과산화수소의 양을 측정하였다. Table 4는 붕산수 농도 23~932 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 을 30~120분 간 조사하였을 때 생성된 과산화수소의 농도를 측정한 결과이다. 붕산수 농도 233~932 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 을 30분 간 조사하였을 때 생성된 과산화수소의 양은 571~6600 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 으로서 붕산수의 농도가 진할수록 증가하였다. 60, 120분간 조사하였을 때 과산화수소의 양도 붕산수의 농도가 진함에 따라 증가하는 것으로 나타났다. Figure 3은 붕산수농도 233, 932 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 를 조사시간의 증가에 따른 과산화수소의 생성량을 측정한 결과이다. figure 3에서 보는 바와 같이 조사시간이 증가할수록 생성되는 과산화수소의 양은 감소하다가 120분 조사하였을 경우 생성되는 과산화수소의 양은 평형상태를 유지하는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 중성자조사 초기상태에서, 물의 방사분해로 생성된 (H_2)와 작용기(H, OH, HO_2)가 식(2),(3),(4)의 사슬반응으로 생성되는 과산화수소를 소모 하므로써 조사시간이 증가함에 따라 생성되는 양과 소모량이 평형을 이루기 때문이다[10].





4. 결 론

붕산수용액의 중성자 조사 시 핵반응으로부터 생성된 Li 및 감소된 붕소의 농도와 조사 전 후의 pH 변화를 측정하였으며 물의 방사분해로 생성된 과산화수소, 가스의 양 등을 측정하였다.

(1). 233 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ^{10}B 을 30분 간 조사시켰을 경우 계산 값에 의하여 생성되는 Li의 농도는 0.13 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 이고 실제 중성자조사 후 측정값은 0.09 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 로서 Li 생성도는 69.2%를 나타내었다.

(2). 조사시간을 같게 한 후 ^{10}B 의 농도를 증가시켰을 경우 Li 생성도는 30.8~67.3%로 각각 나타났다. 중성자조사 후 생성되는 Li 의 생성도가 계산 값보다 밑도는 이유는 조사환경의 온도(> 80°C)영향으로 유효 중성자 흡수 단면적이 좁아지기 때문이라고 판단한다.

(3). 중성자 조사 전, 초기의 pH는 5.7~5.1 였으나, 조사 후 pH 5.3~3.7 으로 산도가 증가(acidic 화)하는 것으로 나타났다. 이는 핵반응으로 생성된 LiOH의 영향보다 물의 방사분해(radiolysis) 영향으로 붕산수의 해리도가 높은 polyborate 형태로 전이되어 산성화 되는 정도가 크기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다.

(4). 핵반응에 의하여 감소되는 붕소의 양을 측정된 결과, 붕산수의 농도 233~932 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 을 30~120분 간 조사하였을 때 붕소의 감소율은 5.6~14.1%를 나타내었으나 농도와 조사시간의 증가에 따른 붕소 감소율의 선형성을 보기 어려웠다. 이러한 이유는 한정된 조사시간(2시간 미만)과 낮은 농도(932 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 이하)로 핵반응의 수율이 균일하지 못한 것으로 판단된다.

(4). 물의 방사분해로 생성되는 과산화수소의 양을 측정하였으며 조사시간의 증가에 따라 감소하다가 120분 조사하였을 경우 생성되는 과산화수소의 양은 평형상태를 유지하는 것으로 나타났다.

후기

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었음.

References

1. R. L. Cowan, Independent Consultant, Livermore CA and C. J. Wood, EPRI, Palo Alto CA, "Control of Radiation Fields in BWRs After Noble Metal Chemical Addition", in proceedings Chimie 2002, Avignon, France, 21, (2002).
2. R. S. Lillard, D. L. Pile, D. P. Butt., Journal of Nuclear Materials, 278, 277-289(2000).
3. Chien C. Lin, F. R. Smith, R. L. Cowan, Nuclear Engineering and Design, 166, 31-36(1996).
4. M. Domae, N. Chitose, Z. Zuo, Y. Katsumura, Radiation Physics and Chemistry, 56, 315-322(1999).
5. W. S. Walters, J. D. Page, A. P. Gaffka, A. F. Kingsbury, J. Foster, A. Anderson, D. Wicken, J. Henshaw,, "The effect of zinc addition on PWR corrosion product deposition on Zircaloy-4", in proceedings Chimie 2002, Avignon, France, 111 (2002).
6. B. Stellwag, Framatome Anp Gmbh, M. Juergensen, Kernkraftwerk Biblis, "Zinc Injection in German PWR Plants",in proceedings Chimie 2002, Avignon, France, 93, (2002).
7. Francis Nordmann, Jean-Marie Fiquet, Nuclear Engineering and Design, 160, 193-201 (1996).
8. P. A. Dokhale, V. N. Bhoraskar, P. R. Vijayaraghavan, Materials Science and Engineering B 57, 1-8 (1998).
9. X. Deschanel, D. Simeone, J. P. Bonal, Journal of Nuclear Materials, 265, 321-324 (1999).
10. B. Pastina, J. Isabey, B. Hickel, Journal of Nuclear Materials, 264, 09-318(1999).
11. S. Anthoni, CEA-CEN Cadarache, France, "effects of pH of primary coolant on PWR contamination", Water Chemistry of Nuclear reactor systems 6. BNES, London,
12. J. A. Sawicki,"Nuclear Chemistry Model of Borated Fuel Crud", in proceedings Chimie 2002, Avignon, France, 15, (2002).

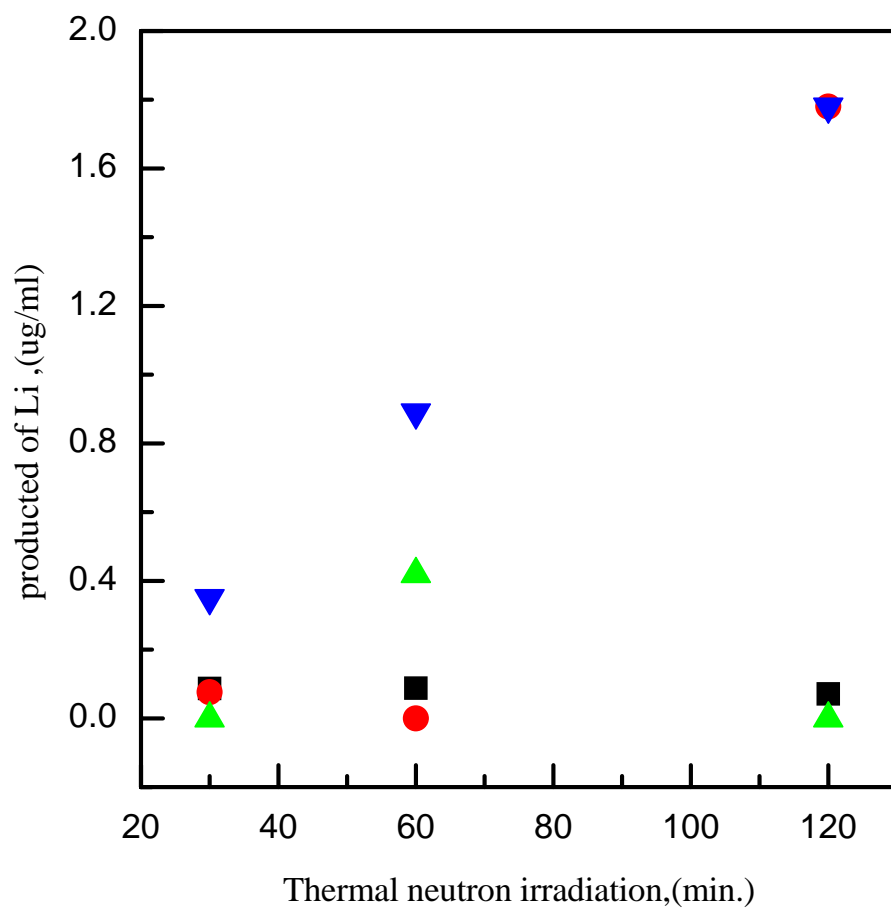


Fig. 1 Li concentration according to neutron irradiation and H_3BO_3 concentration ; ■ 233 ug/ml, ● 466 ug/ml, ▲ 699 ug/ml, ▼ 932 ug/ml

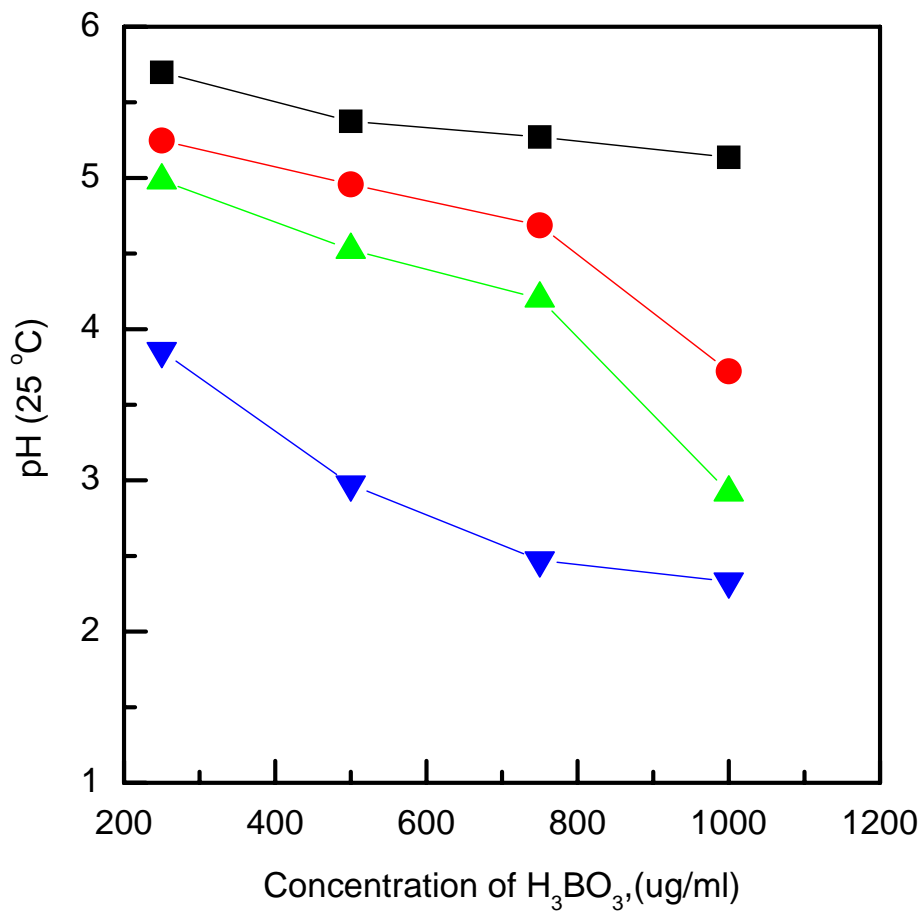


Fig. 2. Plot of pH vs. various H₃BO₃ concentration with —■— ; before thermal neutron irradiation, —●— 30 min., —▲— ; 60 min. and —▼— 120min. neutron irradiation respectively

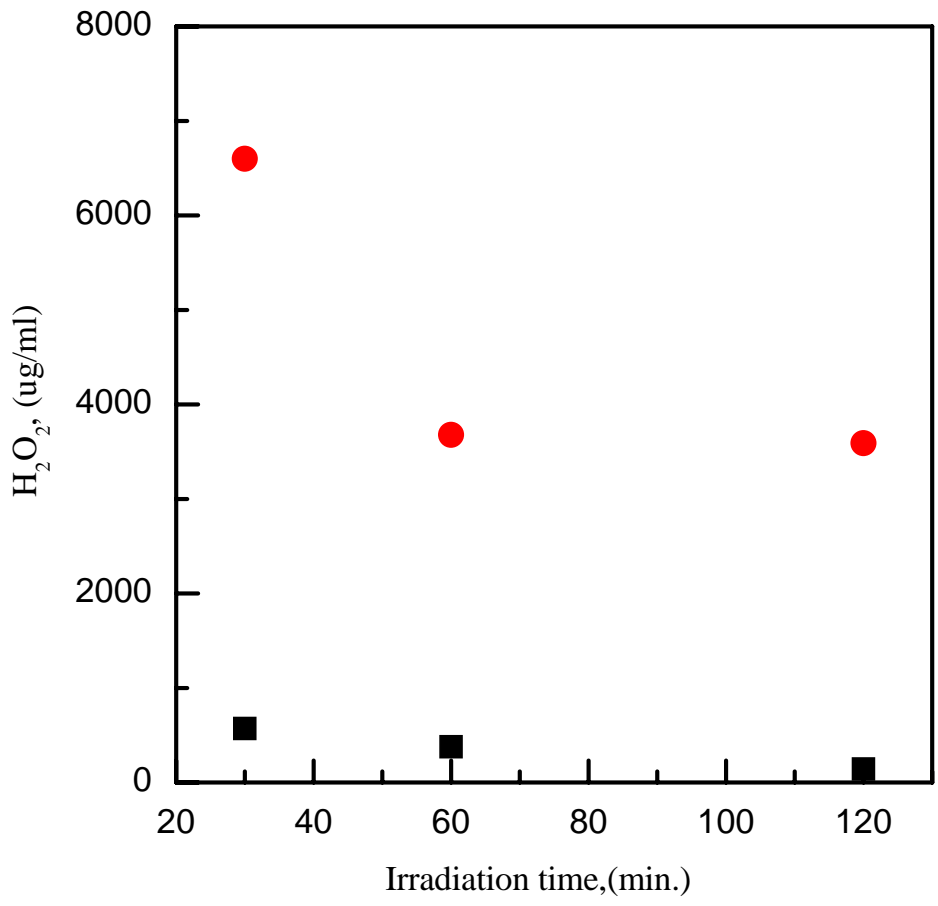


Fig. 3. Produced pattern of H_2O_2 by radiolysis of boric acid solution ■ : 932 ug/ml ^{10}B , ● : 233 ug/ml ^{10}B

Table 1. Determination of generated Lithium after neutron irradiation of ^{10}B

Irradiation time(min)	Concentration $^{10}\text{B}(\mu\text{g}/\text{ml})$	Calculated Li($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Measured Li($\mu\text{g}/\text{ml}$)	Yield(%)
30	233	0.13	0.09	69.2
	466	0.26	0.08	30.8
	699	0.38	-	
	932	0.52	0.35	67.3
60	233	0.26	0.09	34.6
	466	0.52	-	
	699	0.76	0.42	55.2
	932	1.04	0.89	85.5
120	233	0.52	0.07	13.4
	466	1.04	-	
	699	1.52	-	
	932	2.07	1.78	85.9

dash is damaged in a process to test, and there not being data

Table 2. Determination of diminution Boric acid after neutron irradiation of ^{10}B

Irradiation time(min)	Concentration $^{10}\text{B}(\mu\text{g}/\text{ml})$	post irradiation $^{10}\text{B}(\mu\text{g}/\text{ml})$	diminution (%)
30	233	220	5.6
	466	400	14.1
	699	-	-
	932	820	12.0
60	233	200	14.1
	466	-	-
	699	640	8.4
	932	850	8.7
120	233	200	14.1
	466	-	-
	699	-	-
	932	840	9.8

dash is damaged in a process to test, and there not being data

Table 3. Gas component analysis results of post neutron irradiation of ^{10}B *

Molecule	Mole fraction (%)	Exclusion water (%)
H ₂	38.4	64.9
H ₂ O	40.7	
N ₂	0.4	0.7
O ₂	19.5	32.9
Ar	0.2	0.1
CO ₂	0.9	1.5

* Concentration of ^{10}B : 233 $\mu\text{g}/\text{ml}$, Irradiation time: 30 min

Table 4. Determination of generated Hydrogen peroxide after neutron irradiation of ^{10}B

Concentration $^{10}\text{B}(\mu\text{g}/\text{ml})$	Measured Hydrogen peroxide, ($\mu\text{g}/\text{ml}$)		
	Thermal neutron irradiation time		
	30 min	60 min	120 min
233	571	377	143
466	945	-	-
699	-	680	-
932	6600	3679	3590

dash is damaged in a process to test, and there not being data