

## 원자로 정지화학 처리시 $H_2O_2$ 농도와 산화환원 전위값과의 상관관계 The Co-Relation with $H_2O_2$ and ORP in Shutdown Chemistry of PWR

성 기방, 정 근호, 강 덕원

한국전력공사 전력연구원

대전광역시 유성구 문지동 103-16

박 춘서

한국전력공사 고리원자력본부

부산광역시 기장군 장안읍 고리 216

### 요 약

원자로 정지화학 처리기간 동안 계통내 방사성 부식생성물을 용출시키기 위해 각 원전에서는 과산화수소를 이용해 산화 처리해오고 있다. 과산화수소의 주입시기 및 주입량 결정을 위해 농도분석 및 UV 비색법을 사용하고 있지만 시료채취 및 분석에 일정시간이 걸리므로 계통 내 산화분위기 상태를 실시간으로 추적하는데는 많은 어려움이 있어 왔다. 최근 들어 고리 3,4호기의 정지화학 처리기간동안 산화환원 전위법을 이용하여 연속적으로 측정한 값과 과산화수소 실측정법을 이용한 분석값과 비교 분석해 본 결과 실시간으로 측정한 산화환원 측정법이 냉각재내 산화분위기 상태를 잘 나타내고 있어 원자로 정지화학처리 공정단계에서 과산화수소의 주입시기 결정 및 산화분위기 감시에 매우 유용하게 사용될수 있음을 확인하였다.

### Abstract

During the shutdown period of nuclear reactors, hydrogen peroxide( $H_2O_2$ ) has been used as oxidant for the dissolution of radioactive corrosion materials in reactor coolant. So far, the concentration of hydrogen peroxide obtained by UV-VIS spectrometer has been a basis for determining the time and amount of hydrogen peroxide addition. This method, however, presents difficulty in-line monitoring of coolant oxidation conditions because sampling and instrument analysis take certain amount of time. Recently, ORP(Oxidation Reduction Potential) was monitored during the shutdown period of the Kori 3&4. The ORP method was found to be very useful in on-line monitoring of coolant conditions and additional experiments have been performed to ensure the proper application of the ORP method.

### 1. 서 론

가압경수로 원전에서는 일정기간(약 18개월) 연속 운전 후 핵연료 교체를 위해 약 2개월동안 원자로를 정지시킨다. 이 기간 중 1차계통 기기의 보수를 위해 많은 작업자들이 방사선 구역으로

투입되며 냉각재 계통 내면에 침적된 방사성 부식물질에서 방출되는 방사선으로 인해 방사선 작업자들이 주로 피폭된다[1]. 작업자의 피폭을 줄이려면 가능한 한 계통내의 방사성 부식생성물을 제거하여야 하는데, 이를 위해 원자로 정지 후 냉각단계에서 냉각재 계통내에 침적되었던 방사화 부식생성물을 산화제인 과산화수소( $H_2O_2$ )를 주입하여 부식층의 산화물을 냉각재 용액상으로 용해시켜 CVCS의 탈염기나 여과기에서 제거한다. 이때 방사성 부식생성물의 용해거동은 과산화수소의 농도와 매우 관련이 있는데, 이는  $H_2O_2$ 의 분자에서 산소원자(O)가 분리된 후 계통재질 부식산화층의 방사성 부식생성물인 Co 핵종과 비방사성 금속산화물인 Ni, Fe 등의 물질과 반응하여 용해성 이온으로 변화시키기 때문이다. 일반적으로 금속산화물의 용해 특성은 산화환원 준위(ORP), pH, 온도 및 금속이온 농도값 등의 열역학적인 데이터로 설명이 가능하다. 그러나 현재 원자로 냉각계통내 침적된 방사성 부식생성물을 제거하기 위한 산화처리시 감시는 과산화수소 농도 분석값에만 의존하고 있다. 과산화수소의 주입량과 추가주입시기를 결정하는 현재의 감시법은 UV분광광도계를 이용한 습식법과 간편하게 측정할 수 있는 Kit형 Chemets 분석법이 있으며, Kit를 이용한 측정값은 오차가 크고 측정단위가 정밀하지 않기 때문에 UV 분광광도법을 주로 이용한다. 그러나 냉각재의 산화처리는 부식생성물의 산화환원 전위(ECP)에 따른 용해특성 차이를 이용하여 용해시키므로 냉각재의 전위변화가 과산화수소 농도변화보다 더 용해반응에 직접 영향을 미치며 전극에 의해 냉각재의 전위 변화값을 신속하게 얻을 수 있기 때문에 습식분석법보다 과산화수소의 농도변화를 더 잘 감시할 수 있다. 이러한 정지화학 처리시 냉각재 산화환원 분위기를 측정하기 위해 고리 3호기 및 4호기 11주기 정지화학처리시 냉각재 시료채취점에서 산화환원 전위를 측정한 결과, 습식법에 의한 기존의 과산화수소 변화추이와 잘 일치하였고 냉각재의 산화환원전위 변화를 실시간으로 측정할 수 있었다.

## 2. 원자로 정지시 냉각재 계통 수화학

### 가. RCS내의 부식생성물

원자로 냉각재계통(RCS)의 냉각재에 노출된 금속들은 운전환경에서 형성된 화학적으로 안정된 금속산화막으로 인해 부식에 대한 저항성을 갖는다. 인코넬 합금과 Stainless Steel은 부식율이 매우 낮아 배관 재질로 사용되고 있지만 부식이 지속적으로 조금씩 진행되고 있다. 일부의 금속산화물은 냉각재로 떨어져 나오거나 용해되어 전 계통으로 이동되며 RCS내에서 누출된 산화물들의 이동현상은 물리·화학적으로 매우 복잡한 경로를 통하여 이루어진다. 누출된 물질들은 핵연료피복관에 침적되어 방사화되며 이 방사화생성물 중 일부가 원자로 외부로 이동되고 원자로 냉각수정화계통을 통해서도 매우 적은 양의 방사화 생성물만이 제거된다. 원자로 계통내부에 침적되는 부식생성물의 화학조성은 상당히 유동적이지만 주된 조성은  $Ni_xFe_{3-x}O_4$  형태의 비화학양론적 니켈페라이트이다. 농도는 낮지만 계통내에 코발트가 존재한다면 일반적인 조성은  $Co_yNi_xFe_{3-x-y}$  ( $x+y \leq 1$ ,  $y \ll x$ )가 된다. 그러나 핵연료의 비등 표면에서는 니켈페라이트의 화학양론수  $x$ 가 1이상에서 변화되고 이것은 Ni와  $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 가 공존한다. 원자로 내부에서 발생하는 환원반응에는 +3가 Fe가 금속 Fe가 아닌 +2가 Fe로 환원될 수 있다. 또한 +2가 Ni은 쉽게 금속 Ni로 환원될 수 있으나 열역학적 점에서 보면 +2가 Co가 금속Co로 환원하기 위해서는 정상적인 RCS 수화학의 농도보다 매우 높은 용존수소의 농도가 필요하다. 산화반응에서는 +2가 Fe는 +3가 Fe로 산화될 수 있지만 +2가 Ni이나 +2가 Co는 더 이상 산화되지 않는다. 그러나 금속 Ni이나 금속 Co가 존재한다면 이들은 쉽게 +2가로 산화될 수 있다.

그림 1에는 부식생성물의 구조를 개략적으로 나타내었다. 실제로 기저금속(base metal)과 산화

방지막 상부에는 두 개의 침적층이 존재하며, 그 중 안쪽의 영구침적층은 원자로 정지시 수화학 변동에 따른 영향이 극히 미비한 영역이며 그 바깥에 있는 침적층은 수화학 조건변동에 따른 영향을 매우 많이 받는 부분이다. 이들 두 부분의 화학조성은 경우에 따라 다르게 나타나며 온도의 영향을 주로 받는다. 일반적으로 PWR 증기발생기 튜브의 안쪽 층이 Ni-Cr-Fe 스피넬 부식막인 것에 반하여 핵연료피복관은 주로 니켈페라이트로 이루어져 있다. 바깥층은 대개 모든 부분에서 니켈페라이트로 이루어진다.[2]

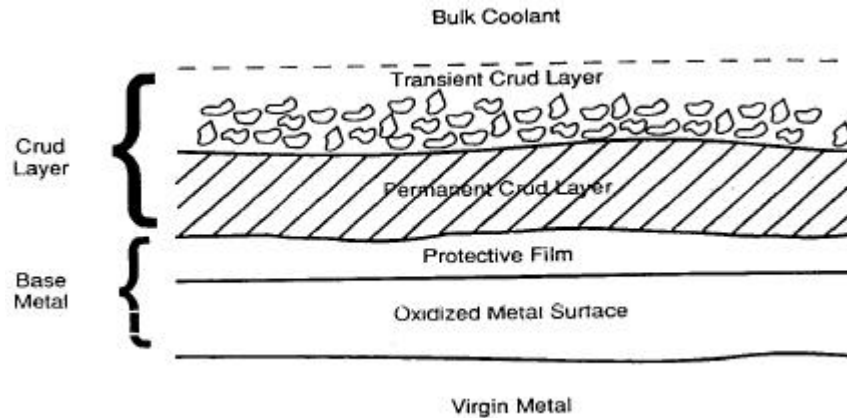


그림 1. PWR 원자로 냉각재 계통내 부식층 및 부식생성물의 일반적 구조

#### 나. 원자로 정지시의 냉각재 수화학 변화

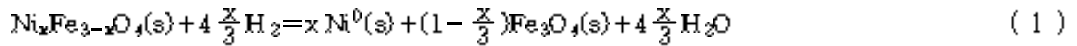
원자로 운전중의 냉각재는 붕산과 낮은 농도의 수산화리튬을 함유하고 있기 때문에 약한 알칼리와 환원분위기에서 운전된다. 원자로의 평균운전온도에서 pH는 6.9~7.4 범위를 유지하게 되는데 이것은 같은 온도에서 순수한 물보다 pH1.2~1.7 정도 높은 알칼리분위기로 조정된 것이다. 환원분위기 상태를 유지하기 위해서는 VCT 상부에 수소를 가압하고 방사분해되는 산소를 낮게 유지시킨다. 그러나 원자로 정지 및 냉각시의 냉각재내 수화학조건은 몇 가지 인자들에 의해 영향을 받게 된다. 붕산의 경우, 온도가 내려가면서 상온에서 비교하였을 때 그다지 강한 산은 아니지만 그 산도가 강화되며, 증가하는 원자로의 반응도 보상과 저온 정지시에 여유반응도를 제공하기 위해 붕산의 농도가 증가된다. 이러한 두 가지 인자들의 영향으로 저온 정지시 pH를 4~5로 떨어뜨리게 되는데 이것은 상온에서 중성인 점을 감안할 때 pH2~3 정도의 산성분위기를 의미한다. 더구나, 재 장전을 위해 원자로 헤드를 열기 전에 냉각재내의 용존수소를 제거하게 되는데 이것은 물의 방사분해에 의해 생성된 산화물질들로 하여금 저온 정지시 냉각재 수화학을 산성-산화분위기로 만들게 된다. 이렇듯 알칼리-환원분위기가 산성-산화분위기로 전환되면서 온도가 감소하기 때문에 이전에 정상운전중의 수화학과 평형을 이루고 있던 침적된 부식생성물에게 큰 충격을 주게 된다. 이러한 과정중에 원자로 내부 침적물에 부착된 Co-58이 용해되고 크러드의 탈착이 이루어진다. 계통이 운전 정지상태에서 정화계통이 가동될 때에는 인위적으로 과산화수소를 첨가하여 선택적으로 용해를 매우 촉진시키기도 한다. 위의 과정에서 환원조건은 수소의 농도가 충분히 낮아질 때 끝나게 된다. 방사선에 의해 생성되는 과산화수소와 산소가 산화분위기를 조성하며 또한 과산화수소의 주입을 통하여 산화분위기의 환경을 더 강하게 조성할 수 있다. RCS의 온도가 상대적으로 정상운전온도에 가까울 때는 수소의 부분제거는 정지과정에서 기계적 탈기(VCT 퍼지나 Gas stripper)를 통하여 이루어지나 낮은 온도에서는 수소의 완전 제거가 어렵다. 이런 경우에

는 과산화수소처리를 통한 화학적 탈기 처리법을 이용하는 것이 효과적이다. 부식생성물의 안정도에 미치는 수소제거의 영향은 그림 2 에서 보여주듯이 온도나 산성/알칼리분위기에 따라 달라지기도 한다. 수소제거가 지연되면 원자로정지시의 수화학조건은 초기의 알칼리-환원분위기에서 다소 산성쪽으로 변화된다. 이러한 변화는 방사화 코발트의 용해와 적은 량이지만 크러드의 용출은 일어나나 입자형부식생성물의 대량누출은 잘 일어나지 않는다.

**다. 부식생성물들에 미치는 원자로 정지시 수화학변화의 영향**

○ 니켈페라이트의 환원분해(Reductive Decomposition of Nickel Ferrites)

비화학양론적 니켈페라이트들의 용존수소에 의한 분해반응은 다음과 같이 나타난다.



이 반응에서 보여주듯이 환원반응에 의해 입자생성물로서 금속니켈과 마그네타이트가 생성된다. 페라이트의 +2가 니켈성분들이 금속니켈로 환원되고, 일부의 +3가 철성분이 +2가 철성분으로 환원되었다. 이 반응은 pH의 영향을 받지 않기 때문에 알칼리 또는 산성분위기에서 일어나게 된다. 다만 이 반응의 발생여부는 온도와 용존수소의 농도에 의존한다. 그림 2 에서는 식 (1)의 분해반응에 대한 니켈페라이트의 안정화경계(Stability Limit)에 대하여 이미 알려졌거나 또는 예상되는 열역학적 데이터들을 이용하여 계산하였다. 온도가 낮을수록 그리고 수소의 농도가 높을수록 니켈페라이트의 안정도는 떨어지게 되며 분해반응속도는 상온부근에서 느려진다.[3] 실제 운전데이터를 보면 식 (1)의 분해반응은 정상 운전시에 150°C(302°F) 전 · 후에 권고되는 최소 용존수소의 농도(>22cc/kg)에서 가장 잘 일어난다. 여러 조건에서 이루어지는 분해반응에 대한 동역학적 개념은 실험실데이터를 통해서 아직 확인되지 않았다.

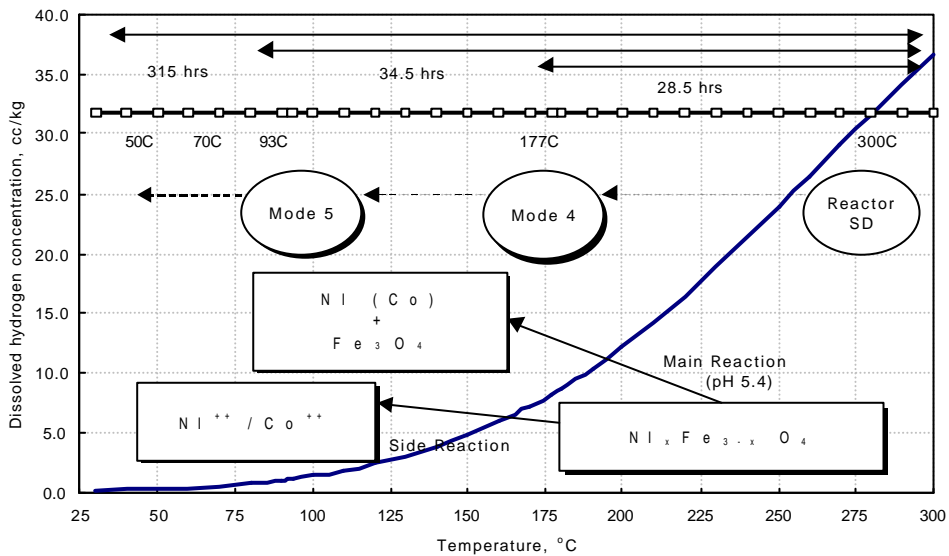
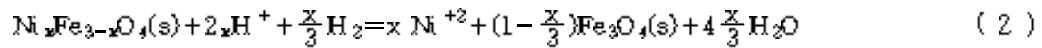


그림 2. 원자로 정지후 발전소 모드별 Nickel Ferrite의 용해반응도

환원분위기에서 또 다른 니켈페라이트의 분해/용해반응이 일어나게 된다. 그러나 이들 반응은 본래 2차 반응이기 때문에 그 반응속도가 느리며 원자로 정지시 수화학 검사데이터와 일치하지 않는다. 환원조건을 연장시키기 위해 불소주입을 늦춤에 따른 지연된 산소의 발생환경에서 일부의

용해반응이 식 (2)에 따라 일어나게 된다.



○ 원자로정지 및 냉각동안의 산화반응 (*Oxidation Reaction During Shutdown/Cooling*)

원자로정지 및 냉각시 가장 중요한 산화반응으로는 식 (3)과 같은 금속니켈의 산화용해 (Oxidative Dissolution)반응이다.



이 반응은 저온정지시 산성-산화조건에서 급속히 일어난다. 니켈페라이트가 식 (1)의 환원 분해반응으로 생성된 금속니켈은 실제 크러드에 존재하는 금속니켈과 함께 용해된다.

그림 3에서는 0.2몰 붕산용액내의 니켈코발트 페라이트의 모의 정지시험동안 나타난 Ni, Co, Fe의 용해도 변화를 나타내었다. 모의 정지시험 초기에는 Ni와 Fe의 용해도 평형값이 275°C (527°F)에서 측정되었다. 수소가 존재하는 상태에서 온도를 130°C(266°F)로 냉각시켰을 때 용해된 Ni, Co, Fe가 증가하였지만 해당온도에서 평형에 도달할 만큼 높은 농도는 아니었다. 과산화수소를 주입하였을 때 Ni와 Co가 대폭 증가되었고 동시에 Fe의 농도는 감소를 가져왔는데 이것은 마그네이트의 표면산화가 용해도가 적은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 변화된 데 기인한다. 이 모의 실험 및 다른 여타 실험을 통하여 볼 때에 전체적인 반응에서 가장 중요한 과정은 식 (1)에 나타난 금속니켈의 생성이었다. 이러한 과정을 밟아 재료가 연속적으로 산성-산화분위기에 노출되었을 때 Ni, Co는 급속히 용액속으로 누출이 되어 상당한 농도를 형성하게 된다. 그러나 발전소의 실측데이터를 보면 Co-60의 누출량은 Co-58의 누출 양보다는 적은 것으로 나타났다.

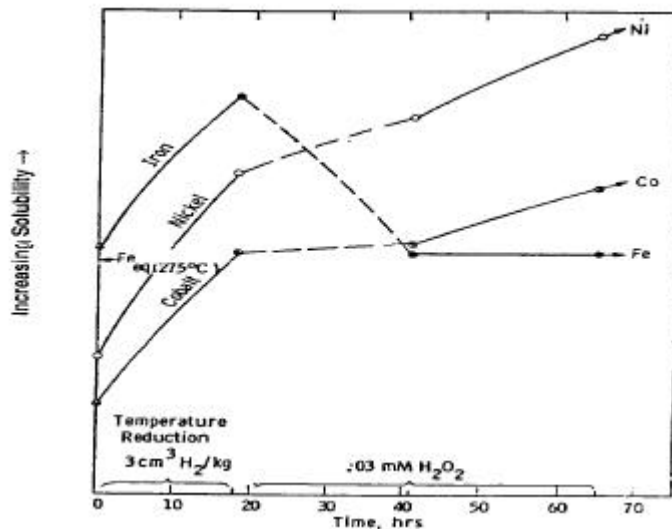


그림 3. 정지화학처리시 Ni, Co, Ferrite의 용해도 변화

### 3. 원자로 정지시 냉각재 크러드 금속의 E-pH 선도 해석

원자로 계통내부에 침적되는 부식생성물의 화학조성은 주요 재질과 수화학 조건에 따라 유동적이지만 주된 조성은  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 형태의 비화학양론적 니켈페라이트이며 불순물인 코발트를 고려한 일반적인 조성은 그림 4와 같이  $\text{Co}_y\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x-y}$  ( $x+y \leq 1$ ,  $y \ll x$ )로 알려져 있다. 따라서, 주성분인 철, 니켈 및 Co에 대한 금속 열역학적 데이터를 이용한 E-pH 선도를 이용한 안정화 범위는 다음과 같이 해석된다.

Transient Crud Layer
Permanent Crud Layer : 대부분 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ (with Co, tr Co)
Protective Film : 대부분 $ZrO_2$
Zircaloy 4 : 98.3% Zr, 1.4% Sn, 0.2% Fe, 0.1 Cr, 0.007 Ni

핵연료봉

Transient Crud Layer
Permanent Crud Layer : 대부분 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ (with Co, tr Co)
Protective Film : 47% Fe, 23% Ni, 30% Cr, 0.54 Co spinel
304 SS : 68%Fe, 10% Ni, 19%Cr, 2.0%Mn, <0.08%C, <0.03%S, < 0.75%Si, <0.04% P, 0.07% Co

스텐레스 강

Transient Crud Layer
Permanent Crud Layer : 대부분 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ (with Co, tr Co)
Protective Film : 33% Ni, 39% Cr, 27% Fe, 0.61% Co spinel
Alloy 600 : >723% Ni, 16% Cr, 8.0% Fe, <1.0% Mn, <0.15% C <0.015%S, < 0.50% Si, <0.75% Cu, trace Co

SG Tube

그림 4. PWR 계통내에서 방사성 침적물의 생성과정 및 크러드층 조성

#### 가. 철 성분

정상운전 조건하( $H_2$  1기압 이상, pH 6.9~7.4)의 환원분위기에서 철은 페라이트 산화물( $Fe_2O_3$ )이 안정하고 수용액상의 철이온은  $FeOH^+$  상태로 존재한다. 그러나 정지화학처리 단계인 82°C에서는 냉각재중의 수소가 제거되고 산화제인 과산화수소가 주입되면 냉각재의 산화준위가 상승되어 철의 안정영역은 그림 5 와 같이  $Fe_2O_3$ 가 안정한 것으로 나타난다. 물에서의 용해도가  $Fe^{3+}$ 보다  $Fe^{2+}$  이온이 작으므로 산화처리 단계에서의 철 농도는 그림 3과 같이 감소된다.

#### 나. 니켈 성분

정상운전 조건에서의 니켈은 NiO 산화물과 금속 Ni이 안정한 것으로 나타난다. 이러한 니켈의 특성은 최근 증기발생기 열교환기 재질인 인코넬의 높은 부식저항성을 이해할 수 있는 요인이다. 산화처리 단계인 82°C에서의 니켈 안정영역은 그림 6 과 같이 물에서의 이온상태는 철과 유사하게  $NiOH^+$ 이온으로 존재하며, 온도감소에 따라 용해도는 그림 3 같이 증가한다

#### 나. 코발트 성분

정상운전 조건에서의 코발트는  $CoO$  산화물이 안정한 것으로 나타난다. 그러나 정지화학처리 과정에서는 pH에 따라, 그림 7 과 같이  $Co^{2+}$  이온과  $Co(OH)_2$  수화물 그리고  $Co_3O_4$  산화물이 안정하게 존재할 수 있으며, 이온으로 많이 용출시키기 위해서는 pH를 가능한 한 낮게 유지하는 것이 유리하다. 더욱 높은 산화준위는  $Co_3O_4$  생성쪽으로 코발트를 안정화시키는 것으로 나타났다.

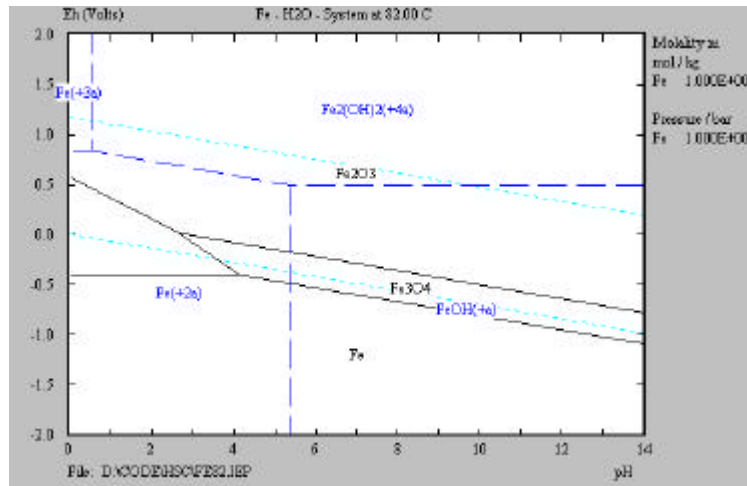


그림 5. 정지화학처리 조건(온도 82°C)에서의 철의 E-pH 선도

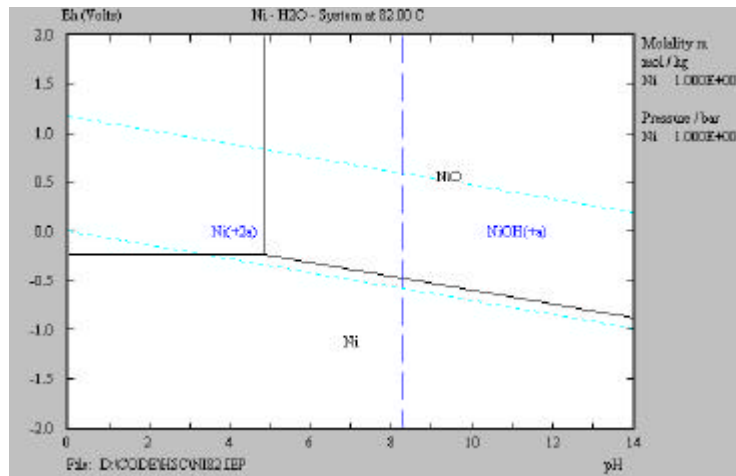


그림 6. 정지화학처리 조건(온도 82°C)에서의 니켈의 E-pH 선도

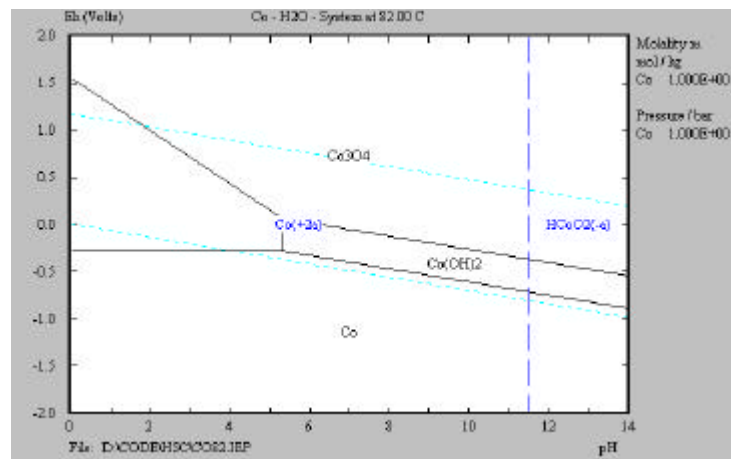


그림 7. 정지화학처리 조건(온도 82°C)에서의 코발트의 E-pH 선도

#### 4. 정지화학처리시 냉각재 과산화수소 농도와 ORP의 변화

정지화학처리시 수소 탈기에 의한 환원단계 종료후 산화단계로의 진행을 위해 주입하는 과산화수소는 냉각재의 산화환원준위(ORP)를 변화시킨다. 현재 정지화학처리 절차에 따라 과산화수소의 농도 변화를 추적하여 산화처리를 하고 있지만 ORP의 변화값도 그림 8 과 같이 냉각재중의 과산화수소농도 추이에 비례하여 산화분위기를 잘 표현하고 있음을 알 수 있다.

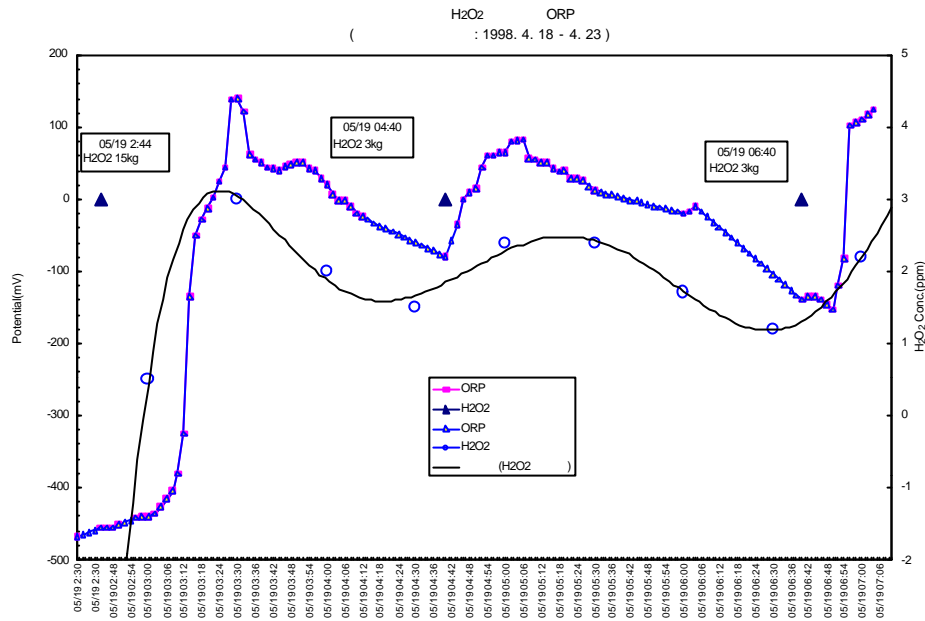


그림 8. 정지화학처리시 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>농도와 ORP 상관관계도

#### 5. 용존산소와 과산화수소가 산화환원전위(ORP)값에 미치는 영향

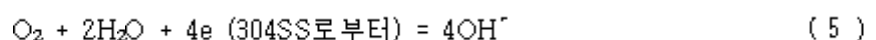
##### 가. 과산화수소 농도 변화에 따른 ECP값의 변화

정지화학 처리시 냉각재내의 ORP를 측정하여 수용액속에 존재하는 여러 가지 부식생성물들의 화학조성을 예측할 수 있으며, 반대로 산화제(O<sub>2</sub> 혹은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)나 환원제(H<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)를 수용액에 첨가하여 ECP를 변화시키므로 부식생성물들의 화학조성을 변화시킬 수 있다.

스텐레스강의 ECP(Electrochemical Potential)에 미치는 과산화수소의 영향[4]을 살펴본 바에 의하면 용존산소의 농도변화에 따른 스텐레스강의 ECP를 측정해 본 결과, 용존산소가 증가하면 스텐레스강의 전극 전위가 높아졌으며, 용존산소가 감소하면 스텐레스강의 전극 전위가 낮아지는 결과를 얻었다. 또한, 용존산소 농도를 1 ppb에서 1,000 ppb 까지 변화시키며 전극전위를 측정하였을 때(수용액 온도 270℃) 용존수소는 NWC 및 HWC 조건 농도범위인 10 ppb에서 200 ppb 까지 스텐레스강의 전극전위에 거의 영향을 주지 않았다. 실험실 실험결과와 발전소에서 얻어진 결과로부터 최소자승법에 따라 얻어진 304SS의 전극전위는 다음식과 같다. 여기서 용존산소의 농도는 ppb단위이다.

$$E \text{ (mV vs SHE)} = 174 \times \log[\text{O}_2] - 400 \quad (4)$$

여기에 관여한 산화전극반응이 산소에 의해서만 일어난다면 아래와 같다.

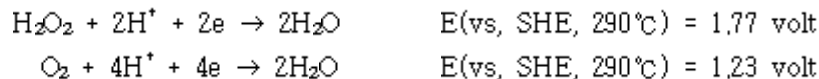




용존산소의 증가는 식 (5)의 반응에 의해 스텐레스강으로부터 전자를 뺏어와 스텐레스강의 전극 전위를 높이는 효과를 나타낸다. 수용액속에 산소이외의 산화제나 환원제가 존재하여 전극반응이 그들 의해서 일어난다면, 그 반응은 산화 환원 반응이 동시에 수반되고 평형상태에서 전극전위는 산화 반쪽반응이나 환원반쪽 반응의 전위에 의해서 결정된다. 수용액속에 과산화수소 첨가에 의한 산화제의 총량(Total Oxidant)은 용존산소와 과산화수소의 합에 의해서 주어지며, 과산화수소는 첨가된 후 30초 후에 산화제의 총량(Total Oxidant)의 40~60%를 변화시킨다는 결과를 얻었다.

$$\text{Total Oxidant} = \text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 \quad (6)$$

열역학적으로, 중성이나 산성인 수용액에서 과산화수소가 산소보다 산화력이 높다고 보고된다.



고온에서 과산화수소에 의한 전극전위의 변화는 아직까지 체계적으로 보고된 바는 없으나 지금까지 얻어진 결과로서, 과산화수소 첨가에 의한 스텐레스강의 전극전위는 산소에서와 마찬가지로 과산화수소의 농도가 증가하면 전극전위가 양의 방향으로 증가하였으며, 같은 량의 산소에 의해서 증가하는 것보다 약 200~500 mV의 더 큰 증가를 보였다. 과산화수소에 의한 스텐레스강의 전극 전위 상승효과는 스텐레스강 표면의 촉매 역할에 의해서 생성된 OH 라디칼의 스텐레스강으로부터 전자흡수에 의해서 주로 일어난다고 보고하고 있다.



결과적으로, 과산화수소의 첨가는 수용액 속의 산화제의 총량을 증가시켜 수용액 속의 분위기를 산화상태로 바꾼다. 수용액 속의 ORP는 산소와 마찬가지로 과산화수소의 농도(즉, 수용액속에 존재하는 산화제의 총량)에 비례하기 때문에 ORP를 측정하여 과산화수소의 량을 정성적으로 예측 가능하다. 이와 같은 결과는 실제 정지화학 처리시 얻어진 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 와 ORP의 상관관계도 <그림 9>에서 잘 보여준다.

#### 다. 냉각재의 산화환원전위에 미치는 과산화수소 농도의 영향

고리 3, 4호기 11주기 정지화학처리기간 동안 냉각재의 산화환원전위(ORP)에 미치는 과산화수소의 영향을 백금산화환원 전극을 이용하여 살펴보았다. 측정된 과산화수소의 농도와 ORP값의 변화를 그림 9에 나타내었다.

고리 3호기 및 4호기에서 얻어진 과산화수소농도와 ORP와의 관계식은 각각 다음과 같았다.

$$\text{고리 3호기 ORP (mV)} = -2450.2 + 751.92 \times \log[\text{H}_2\text{O}_2 \text{ ppb}] \quad (8)$$

$$\text{고리 4호기 ORP (mV)} = -557.07 + 178.86 \times \log[\text{H}_2\text{O}_2 \text{ ppb}] \quad (9)$$

용액속의 과산화수소의 농도 범위는 100 ppb에서 3,000 ppb 사이였으며, 그 범위에서 냉각재의 ORP는 -500 ~ 200 mV의 변화를 보였다. 냉각재의 ORP와 과산화수소 농도사이에는 선형관계가 있었으나, 고리 3호기와 4호기에서 ORP와 과산화수소관계식이 서로 차이를 보였다. 이는 냉각재 속에 존재하는 많은 환원성물질과의 다양한 산화환원반응으로부터 기인한 것으로 보인다. 따라서 과산화수소의 농도와 ORP와의 상관관계는 명확하지만, ORP 값으로부터 과산화수소의 농도를 환산하는 것은 좀 무리일 것이다. 그러나, 모든 산화용해반응은 수용액의 ORP 전위값에 의존하는 것이므로 산화처리시 단순히 과산화수소의 농도관리보다 ORP 값을 더 신뢰하여야 할 것이다.

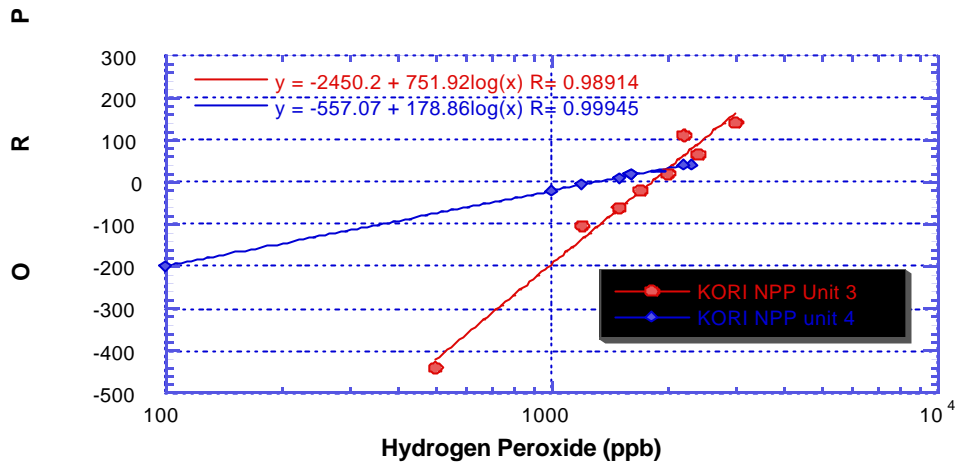


그림 9. 고리 3, 4호기 11주기 정지화학처리시 과산화수소 농도와 ORP 와의 관계

## 6. 결론

정지화학처리시 걱정한 과산화수소 주입속도와 냉각재의 ORP 측정값과의 상관관계를 정립하기 위해서는 보다 많은 측정 자료가 요구되나 과산화수소의 주입시기 결정은 본 논문에서 기술한 것처럼 실시간으로 손쉽게 측정할 수 있는 방법인 ORP 측정법으로 과산화수소 농도 측정법을 대신 할 수 있을 것으로 기대된다. 국내외 원전의 정지화학 처리시 과산화수소농도 대신 ORP 값으로 산화처리하는 원전은 아직까지는 없지만, ORP값과 과산화수소농도와의 상관관계를 심도깊게 규명한다면, 다음과 같은 사유로 정지화학 처리시에 매우 유용하게 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

첫째, 금속의 용해반응은 과산화수소와 직접 반응하는 것이 아닌, 산화준위의 변화에 따른 안정도 변화로 용해되므로, ORP 값은 금속의 용해정도를 나타내는 척도이다.

둘째, 냉각재내의 과산화수소 농도를 측정하려면, 최소 20~30분이 소요되지만 ORP 값은 On-Line상에서 즉시 얻을 수 있다.

셋째, ORP값은 온라인으로 신속하게 얻으므로 냉각재의 급격한 산화/환원 변화폭을 줄일 수 있어서 용해된 크러드의 재침적을 억제할 수 있다.

위와 같이 ORP값의 활용은 매우 신속하고 안정적으로 활용할 수 있기 때문에 향후 정지화학 처리시에는 ORP 측정을 과산화수소 농도 분석법과 병행하여 일정기간 자료를 취득한 다음 ORP 값과 과산화수소 측정값과의 상관 관계를 규명 후 ORP 측정법의 신뢰성을 입증하게 된다면 원전 정지화학 처리기간동안의 부식생성물 용출은 과산화수소 농도 분석대신 ORP 측정법으로 대체 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

## 7. 참고 자료

- [1] 성기방, 강덕원, "원자로 정지시 일차측 화학처리 공정개발" 한국전력연구원, 1997
- [2] C.J.Wood, et al, EPRI TR-101884, "PWR Primatry shutdown and Startup chemistry", 1993.
- [3] 성기웅 외 3인, "JAIF water chemistry conference 1998 in Japan ", 1998.
- [4] C.C. Lin and F.R. Smith, EPRI NP-6732, "Electrochemical Potential Measurements Under Simulated BWR Chemistry Conditions" 1990.