

'96 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

안전등급 Ni-Cd Battery의 용량복구

배상민, 김길정
한국원자력연구소

주운표
한국원자력안전기술원

요 약

안전등급 Ni-Cd 축전지는 품질수명이 15-25년으로 환경시험 등을 통하여 입증되었지만, 설치후 7년이 경과한 한국 원자력 연구소 방사성 폐기물 처리시설의 안전등급 Ni-Cd 축전지는 1992년에 실시한 최초의 용량시험 결과 기준용량에 미달하였다. 안전등급 Ni-Cd 축전지와 관련된 각종 유지보수 기술을 조사하고, 용량복구를 위한 증류수와 전해질 성분의 적절한 보충, 충전과 방전 특성의 적용, 활성제 보충, 전극의 청소를 통하여 매년 성능이 회복되어서 1995년도 용량시험시에는 기준용량을 초과하였으므로 안전등급 Ni-Cd 축전지의 용량 문제해결 사례로 소개한다.

1. 서론

1.1 배경

한국 원자력 연구소에서 발생한 방사성 폐기물을 처리하는 방사성 폐기물 처리시설에는 모든 교류전원의 상실시 방사선 감시장치와 같은 중요부하에 대한 비상전원으로 안전등급 Ni-Cd 축전지를 1985년에 설치하여 운영하고 있다. 비상 에너지 저장 수단인 축전지의 기준용량의 확보는 방사선 감시장치와 같은 중요부하의 비상시 운전시간을 안전성 분석 보고서에서 제시한 시간까지 유지할 수 있다는 의미이므로 방사성 폐기물 처리시설의 안전성 확보에 지대한 영향을 미치게 된다. 1992년 동시설 안전등급 Ni-Cd 축전지에 대한 최초 용량시험을 실시한 결과 기준용량보다 25% 미달이었다.¹⁾ 품질수명이 15-25년으로 환경시험을 통하여 입증된 방사성 폐기물 처리시설의 안전등급 Ni-Cd 축전지의 기준용량 미달은 예방보수와 점검 기술의 부족이 주 원인이었다. 미국

규제기관(NRC)에서는 1985년부터 “원자력 발전소 안전등급 축전지의 열화”라는 연구 계획하에서 축전지의 열화원인을 규명하기 위하여 여러 가지 실험적인 방법을 시도하고 있으나, 기존의 예방 보수 방법을 대체할 수 있는 획기적인 방법을 찾아내지 못하고 있다.²⁻⁵⁾

1.2 연구범위 및 방향

제작자 지침서, 국내외 기술 기준, 관련 문헌 등에서 제시하는 예방보수 및 점검 기술을 조사하여 축전지 설비의 성능시험 절차를 수립하고 동 절차를 방사성 폐기물 처리시설의 안전등급 Ni-Cd 축전지에 다음과 같이 적용하였다.⁶⁻¹²⁾

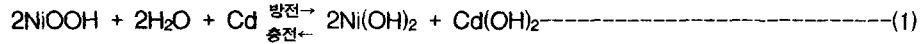
- 적절한 증류수 보충
- 충방전 특성 적용
- 전해질 성분 보충
- 활성제 보충
- 전극청소

특히 축전지의 증류수 보충은 축전지 수량이 많고, 축전지 외함이 불투명하여 보충작업에 시간과 인력이 많이 소요되고 적절한 증류수 보충량의 확인이 어려우므로 축전지 전해액 높이 감지 및 증류수 자동주입 방법과 장치를 발명하여 국내외에 특허출원하였다.¹³⁻¹⁵⁾

2. Ni-Cd 축전지 이론 및 실제

2.1 축전지 이론

Ni-Cd 축전지는 높은 방전율로 넓은 온도범위에서 효율적으로 작동하며 높은 충전유지 성질로 어떠한 조건에서도 장기간 에너지의 저장이 가능하므로 심한 전기 기계적 혹사에도 잘 견디고, 거의 보수가 요구되지 않는다. Ni-Cd 축전지 가격은 납 축전지보다 고가이나 종량당 에너지 저장용량은 Ni-Cd 축전지/납축전지=181(Ah/kg)/120(Ah/kg)으로 납 축전지보다 크다. Ni-Cd 축전지는 음극 카드뮴과 양극 니켈이 수산화 칼륨 용액에 잠겨있는 형태로 방전시는 3가 수산화 니켈은 2가 수산화 니켈이 되고 카드뮴은 수산화 카드뮴으로 되면서 물을 소비하여 반응전위 차이에 해당하는 1.29V의 기전력을 발생시키며 충전시에는 역으로 진행되는 다음식으로 충방전이 이루어진다. 즉 방전시에는 Ni 전극에서는 $2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{OH}^-$ 환원반응이 일어나고, Cd 전극에서는 $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2 + 2\text{e}^-$ 의 산화반응이 일어난다.



2.2 예방보수 방법

KOH 전해액은 납 축전지와는 달리 일반조건에서의 충전시 비중이나 양이 크게 변하지 않으나 전반적인 충전 Ah 용량효율이 70%이므로 과충전하여야만 100% Ah 용량충전(완충전)이 되고 완충전에 도달한 후에는 전해액으로부터 개스가 발생되어 물이 많이 소비될 뿐만 아니라 개스 발생과정에서 전해액이 일부 넘치는 경우도 있다.¹²⁾ 그러므로 증류수 부족 현상시에는 증류수 보충과 더불어 어떠한 종류의 유지보수 기술관련 문헌에서도 제시하고 있지 않는 전해액 및 Li(OH)₂라는 성능개선제의 보충도 신중히 고려하여야 한다. 제작사에서는 정상조건에서 증류수를 2-3년 주기로 보충할 것을 권하지만 상기 이유로 인하여 6개월의 주기로 증류수를 적절히 보충하는 것이 바람직하다. Ni-Cd 축전지의 전극에는 K₂CO₃라는 백색분말이 끼게 되므로 3개월 주기로 50 g/l의 붕산 수용액으로 Ni-Cd 축전지의 전극을 청소하여 전극부식을 방지하여야 한다.

2.3 충전 특성 고려한 최적 충전 방법

식(1)의 충전반응 속도보다 충전율을 크게하면 충전과 함께 H₂O의 가수분해가 가속화되어 개스가 발생하므로 축전지의 충전시에는 높은 충전율을 택하지 않고 0.1-0.2 C₅A의 낮은 충전율로 충전하는 것이 에너지를 최대한 저장할 수 있다. 또한 방전 후의 충전시에는 다수의 축전지가 연결되어 있으므로 각개 축전지의 전압을 일정하게 하기 위하여 균등충전을 실시하고 부동충전으로 전환하는 것이 바람직 하다. 방전시에는 안전등급 Ni-Cd 축전지의 종지전압까지 완전히 방전시키고 증류수 보충, 전해액 보충, 성능개선제 보충, 전극청소 등 예방보수를 실시하는 것이 바람직하다.

2.4 용량시험(Capacity Test) 방법

축전지의 용량시험은 첫째로 축전지가 제작자의 규격을 만족시키는가를 결정하기 위하여, 둘째로 축전지의 성능이 허용 한계내에 있는가를 주기적으로 결정하기 위하여, 셋째로 축전지가 연결되어 있는 시스템의 설계요건을 만족시키는가를 결정하기 위하여 수행한다. 용량계산은 다음의 계산식에 의하여 구하여진다.

$$\% \text{ 용량} = T_a / T_c \times 100 \text{-----}(2)$$

여기서, T_a는 단자전압의 종지전압까지의 지속시간이고, T_c는 용량시험 시간을 의미한다.

3. Class 1E Ni-Cd 축전지의 용량복구

3.1 축전지 사양

안전등급 Ni-Cd 축전지는 프랑스 SAFT사 모델 KPM 320으로 Open Pocket Plate Medium Discharge rate 형식으로 IEC 623에 의하여 제작되었다. 셀당 부동충전 전압은 1.42~1.45V이고 균 등충전 전압은 1.45~1.65V이다. 일정한 방전전류로 셀당 종지전압 1V까지 방전시킬 때 8시간 방전율에서 방전전류는 43.5 Ah, 5시간 방전율에서 방전전류는 67.2 Ah, 3시간 방전율에서 방전전류는 102 Ah, 2시간 방전율에서 방전전류는 147Ah이다.

3.2 축전지의 용량복구

3.2.1 1992년 최초 용량시험

1992년 Ni-Cd 축전지의 최초 용량시험을 2시간 방전율에서 수행한 결과 기준용량에서 25% 미달인 55%로 용량이 측정되어 축전지의 교체를 신중히 고려하였다. 이미 타시설 및 발전소에 설치되어 있는 같은 형식의 축전지는 62.8 퍼센트 용량이 측정되어 교체되바 있었다. 4회에 걸친 보수 후 충방전 시험으로 65%로 용량 복구의 징후가 나타났다. 안전 여유도를 고려한 축전지 설계용량은 200% 이므로 축전지의 회복 경과에 따라 교체를 결정하기로 하였다.

3.2.2 1993년 용량시험

1993년은 증류수를 보충하여 3시간 방전율에서 용량시험을 수행한 결과 67퍼센트로 용량이 증가하였다. 동년에 방전율을 5시간으로 하고 완전 충방전율을 10회까지 반복한 결과 75퍼센트까지 용량이 증가하였다.

3.2.3 1994년 용량시험

1994년에 전해액의 비중을 측정하여 화학분석한 결과 충전상태에서 평균 1.18이므로 전해질 성분인 KOH를 보충하고 활성제 성분인 $\text{Li}(\text{OH})_2$ 를 추가한 KOH의 10 wt%까지 보충하였다. KOH와 $\text{Li}(\text{OH})_2$ 를 전해액의 비중이 1.20이 되도록 보충한 후 두물질이 충분히 활성화 되도록 5회 반복하여 10시간 방전율에서 충방전을 실시한 결과 81%로 용량이 증가하였다.

3.2.4 1995년 용량시험

축전지의 주기적인 증류수 보충시 축전지의 수량이 많고 축전지의 외함이 불투명하여 증류수 보충 작업에 시간과 인력이 많이 소요되고 적절한 전해액 높이까지 증류수 보충이 어려우므로 축

전지 전해액 높이 감지 및 증류수 자동주입 방법과 장치를 발명하여 국내외에 특허 출원하였다. 전해액 높이 감지 원리는 전해액은 전류가 흐르고 증류수는 전류가 흐르지 않는다는 원리를 이용하여 적절한 전해액 높이까지 증류수를 자동 주입할 수 있는 이동식 증류수 자동 주입장치를 발명하였다¹³⁻¹⁵⁾. 그러므로 안전등급 Ni-Cd 축전지는 전해액이 적정 수위에 있음을 쉽게 확인 및 보충할 수 있다. 1995년 Ni-Cd 축전지의 용량시험 결과 축전지의 용량이 83.3 %로 증가하여 축전지의 용량복구가 이제는 안정한 수준으로 유지되었음을 알 수 있다. 다음의 94년 및 95년 축전지 용량시험 곡선은 Hioki 8202 전압 기록계로 전압을 실시간 측정 한 곡선이다.

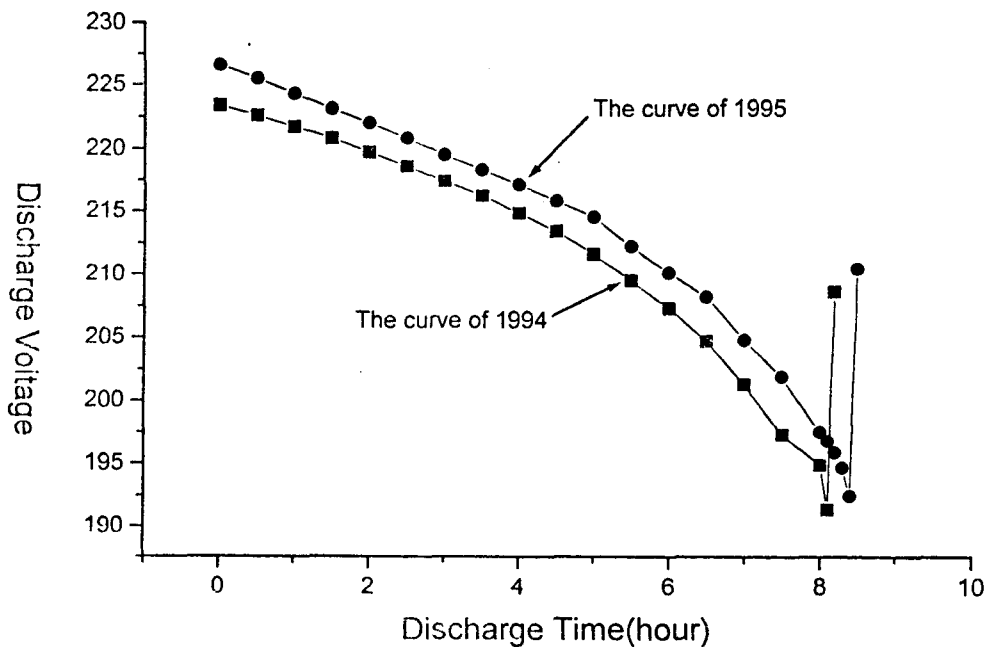


그림 1. 안전등급 Ni-Cd 축전지 용량시험 곡선

4. 결론 및 향후과제

한국 원자력 연구소 방사성 폐기물 처리시설의 안전등급 Ni-Cd 축전지의 용량을 증류수의 적절한 보충, 전해액의 보충, 충전과 방전 특성 적용, 활성제 보충, 전극청소 등을 통하여 기준용량 이상으로 복구하였다. 앞으로의 향후과제는 Ni-Cd 축전지의 충전 특성상 과충전을 하여도 물만 소비만 될뿐 축전지에게는 아무런 영향을 주지 않으므로 1996년의 용량시험시에 이를 적용하여 충전기의 균등충전 전압을 셀당 1.62V로 상향 조정한 과충전을 반복 수행하는 것이다. 그렇게하면 전해액이 더욱 활성화되어 축전지의 용량이 더욱 증가할 것으로 기대한다. 본 논문의 결과는 원자력계에서 발생 가능한 유사한 문제의 해결에 많은 도움이 되리라 사료된다.

참고문헌

1. 주운표, 핵주기시설등, 검사보고서, KINS/AR-237, 1994.1. p131-132, 한국 원자력 안전기술원
2. Nuclear Plant-Aging Research Program Plan, NUREG-1114, Office of Nuclear Regulatory Research, US-NRC, July 1985
3. Jerald I. Edison, Jasper E. Hardin, Aging of Class 1E Batteries in Safety System of Nuclear Power Plant, NUREG/CR-4457, EGG-2488, Idaho National Engineering Laboratory, Work Performed under DOE Contract for the US-NRC, July 1987
4. Lloyd L. Bonzon et al, Age-related Degradation of Naturally-aged Class 1E Battery Cells, NUREG/CR-4099, SAND84-2632, April 1986
5. David Zuckerbrod, Program to Analyze the Failure Mode of Lead-Acid Batteries, NUREG/CR-4533, SAND86-7080, March 1986, Westinghouse R&D Center, p14
6. David Linden editor, Handbook of Batteries and Fuel Cells, McGraw-Hill, 1984
7. John Broadhead, Electrochemical Principle and Reactions
8. ANSI/IEEE Std 1106-1987 IEEE Recommended Practice for Maintenance Testing and Replacement of Large Ni-Cd Storage Batteries for Generating Stations and Subsations
9. KEMC 1114-1992, 교류무정전전원시스템, 한국전기공업협동조합규격, 1992.12.22.
10. ANSI/IEEE Std 944-1986, IEEE Recommended Practice for the Application and Testing of Uninterruptible Power Supplies for Power Generating Stations
11. SAFT, Maintenance Manual for Nickel Cadmium Cells Type KP, DC3-02-80-3192-2A
12. SAFT, Engineers' Handbook
13. 배상민의외, 축전지 전해액 높이 감지방법과 축전지 증류수 자동 주입방법과 그 장치, 1995년 특허출원 제 14639호
14. Bae, Sang-Min, The Optimum Electrolyte Level Sensing Method and the Automatic Topping Apparatus for Storage Wet Cell, European Patent NO. 95116594.3
15. Bae, Sang-Min, The Optimum Electrolyte Level Sensing Method and the Automatic Topping Apparatus for Storage Wet Cell, U.S. Patent Appln. Serial No. 08/556,837