

SMART 일차냉각재 수화학 변수의 선정기준 평가

An Evaluation of Selection Criteria on Primary Water Chemistry Parameters for SMART

*최병선, 김성훈, 윤주현, 배윤영, 지성균

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 사서함 105

bschoi@kaeri.re.kr

요 약

암모니아를 사용하는 SMART의 일차냉각재 수화학 설계변수를 상용원자로의 그것과 비교 분석하였으며, 증기발생기 전열관 재료인 Ti-합금의 부식시험결과를 바탕으로 SMART의 암모니아 수화학의 설계특성을 고찰하였다. SMART 수화학이 상용원자로의 그것과 가장 큰 차이는 붕산의 사용하지 않는데 있다. SMART 원자로는 일차냉각재에 주입된 암모니아는 원자로의 출력이 증가함에 따라 방사분해에 의해 질소와 수소를 생성한다. 방사분해에 의해 생성된 수소는 일차냉각재에 존재하는 용존산소나 산화물을 제거하는데 사용된다. SMART 원자로의 일차냉각재 pH는 암모니아의 방사화학평형에 따라 일차냉각재의 암모니아의 농도와 일차냉각재 pH가 조절된다. SMART는 일차냉각재 pH 제어를 위한 별도의 계통이나 제어운전이 필요하지 않기 때문에 계통의 단순화, 암모니아 방사분해로 생성된 수소를 이용한 용존산소제어, 그리고 내식성이 우수한 재료의 사용으로 인한 부식생성물의 감소로 인한 일차냉각재의 비방사능 감소 측면에서 매우 우수한 설계특성을 갖는 것으로 평가되었다.

Abstract

The selection criteria on the primary water chemistry of SMART by comparing the chemical design features with those of the current operating PWRs is analyzed. The most essential differences in water chemistry between the PWRs and SMART reactor is characterized by the presence of boron in water. SMART is boron free reactor, and the ammonia is used as a pH reagent. In SMART reactor hydrogen gas is not added to the primary coolant, but is normally generated from the radiolysis of ammonia of the coolant passes through the core. Ammonia is added once per shift because SMART reactor has no letdown and charging system during power operation. Because of these competing processes, the concentrations of hydrogen, nitrogen and ammonia in the primary coolant are steady state concentrations, which depend on the decomposition/combination rate of ammonia. Ammonia chemistry in SMART reactor has many advantages in that no hydrogen gas injection is needed to control the dissolved oxygen in primary coolant because of spontaneous generation of hydrogen and nitrogen produced by the reaction of ammonia decomposition.

1. 서론

가압경수로의 일차냉각재 수화학에 대한 연구가 수십년에 걸쳐 수행되어 왔다. 원자력발전소의 일차냉각재는 여러 가지 화학제가 첨가되어 고온, 고압에서 운전되기 때문에 일차냉각재에 포함되어 있는 불순물은 일차냉각재계통 재질의 부식을 유발하여 기기에 손상을 주고, 심각한 경우에는 파열사고가 발생하기도 한다. 일반적으로 일차냉각재 수화학은 계통을 구성하는 재질의 부식, 부식생성물의 노심내의 침적을 방지하고, 그리고 방사선 준위의 저감화 등에 의해 제어전략이 결정된다. 이러한 이유로 일차냉각재는 약알칼리의 환원조건에서 운전되는데 이러한 환원조건을 수행하는 방법은 plant별로 다양한 방법을 사용하고 있다. 핵연료 피복재로서 zircaloy를 사용하며 반응도 제어제로서 붕산을 사용하는 대부분의 PWR 원자로에서는 냉각재의 pH 제어제로서 강알칼리인 수산화리튬(LiOH)을 사용하고 있다. 상용로의 일차계통에서는 반응도 조절을 위하여 핵연료주기 운전 초기에서 붕산 농도를 약 1400 ppm으로 유지하여야 하는데 이렇게 높은 붕산 농도로 말미암아 일차계통의 원하는 pH를 유지하기 위하여 많은 량의 수산화리튬을 주입하여야 하고, 그 결과 높은 농도의 리튬은 지르칼로이의 부식 및 증기발생기 튜브의 응력부식균열(Stress Corrosion Cracking)을 초래할 수 있다 [1]. 한편, SMART 원자로에는 약 15 MPa의 운전압력 및 270~310°C의 운전온도에서 운전되며, 붕산을 사용하지 않고 암모니아를 주입하여 일차냉각재의 pH를 조절하며 원자로 출력에 따라 주입된 암모니아의 방사분해/합성에 의해 생성되는 질소와 수소를 이용하여 용존산소를 제어한다.[2,3] 본 연구에서는 SMART의 일차냉각재 수화학 특성을 상용원자로의 그것과 비교 분석하였으며, 증기발생기 전열관 재료인 Ti-합금의 부식시험결과를 이용하여 SMART 암모니아 수화학 변수의 선정기준을 고찰하였다.

2. 일차냉각재의 pH 제어

일차냉각재의 pH제어는 금속 구조물의 부식 방지와 부식생성물의 열 교환 표면 침적을 감소가 주목적인데, Lithium-Boron(pH) 수화학을 사용하는 기존의 PWR의 원자로에서는 용액의 pH 변화가 노심의 반응도에 영향을 미친다고 보고되고 있다[1]. 반응도 제어제로서 붕산은 대부분의 PWR 원자로에서는 냉각재의 pH 제어제로서 강알칼리인 수산화리튬(LiOH)을 사용하고 있다. 상용로의 일차계통에서는 반응도 조절을 위하여 핵연료주기 운전 초기에서 붕산 농도를 핵연료주기에 따라 초기농도를 1200~1800 ppm으로 유지하여야 하는데 이렇게 높은 붕산 농도로 말미암아 일차계통의 원하는 pH를 유지하기 위하여 많은 량의 수산화리튬을 주입하여야 하고, 그 결과 높은 농도의 리튬은 지르칼로이의 부식 및 증기발생기 튜브의 응력부식균열(Stress Corrosion Cracking)을 초래할 수 있다. LiOH는 계통재료(SUS, Inconel, 핵연료피복관)의 부식을 방지하고 부식생성물의 부착을 방지하고 냉각재를 약알칼리로 만들기 위해 주입하는데 EPRI는 리튬농도 상한치를 ≤ 2.2 ppm로 제한하고 있다[1]. 일반적으로 철을 주성분으로 하는 탄소강이나 stainless steel은 상온에서의 pH를 10.5~12 사이로 유지할 경우 그 부식률을 최소로 유지할 수 있다. 그러나 붕산을 반응도 제어제로 사용하는 가압경수로 원자로에서는 냉각재의 pH를 상온에서 4.2~10.5 사이로 유지한다. 이는 붕산의 영향 때문인데, 붕산의 존재로 냉각재의 최저 기준 값이 산성을 띠는 정도로까지 낮게 정해지고 있으나 운전 온도에 도달하면 붕산의 특성상 전리도가 저하되며 냉각수의 pH에 영향을 거의 주지 않고 중성 내지 알칼리성을 유지할 수 있게 된다.

SMART의 경우 일차냉각재의 pH는 표 1의 일차냉각재 수화학 설계사양에 나타난 바와 같이 9.5~10.6의 범위에서 순수한 물에 암모니아(NH₃)를 첨가하여 조절하는데 pH 상한치는 11을 넘지 않도록 엄격히 제한하고 있다. 이는 pH 값이 상한치를 초과하게 되면 Zr 합금의 부식 저항성이 약화되고 부식 속도가 급격히 증가하기 때문이다. 암모니아를 이용한 pH 조절 방법을 사용하는 SMART는 핵연료재장전 기간 동안에 일차냉각재를 정화하여 일차냉각재 내에 존재하는 부식생성물과 기계적 불순물을 제거한다. 핵연료재장전 기간에 수행하는 SMART의 일차냉각재 정화는 주냉각재펌프의 간헐적인 기동운전으로 일차냉각재의 수력학적 교란을 일으켜 원자로냉각재계통의 정체구역에 존재하는 부식생성물을 제거한다. SMART의 pH 제어제인 암모니아는 원자로냉각재에 첨가되어 출력 운전시 원자로 냉각재의 방사분해반응을 억제하고 계통재질의 부식 및 부식생성물의 방출속도를 감소시킨다. 또한 정상 출력 운전시 냉각수중의 암모니아 농도를 10 ppm 이상으로 유지하여야 하며 이 때 pH는 10.5를 넘지 않아야 한다[3].

실제로 PWR에서는 Ni-ferrite 부식생성물이 노심 내 온도범위에서 양(+)의 온도계수를 유지하기 위해서는 기존의 자성산화철 기준보다 약 3배의 리튬 농도의 증가가 수반되어 zircaloy 핵연료 피복재 및 Inconel-600의 증기발생기 튜브의 부식을 가속시키는 결과를 초래한다. 그러나 붕산을 사용하지 않는 SMART는 암모니아를 주입하여 일차냉각재의 pH를 9.5~10.6의 범위에서 운전함으로써 운전온도 범위에서 자성산화철의 용해도가 항상 양(+)의 온도계수 값을 유지하게 함으로써 고온의 노심에서 방사화 부식생성물의 생성을 최소화할 수 있고 핵연료 피복관 및 증기발생기 튜브의 부식을 방지하는 장점을 지니고 있다. 또한 암모니아 농도는 원자로냉각재중의 용존 수소 농도와 밀접하게 관련되어 있는데, 원자로 냉각재는 방사선에 조사되어 방사분해반응을 일으켜 수소, 산소 및 과산화수소와 같은 분자생성물과 핵연료 피복관의 재질인 zirconium 합금의 부식을 주도하는 핵종인 HO₂ 및 O²⁻ 등과 같은 단반감기의 radical이 생성된다. 러시아, 체코, 핀란드등에서 VVER-400 및 VVER-1000 원자로에서 방사분해 반응을 억제하기 위하여 암모니아 주입하여 운전한 바 있다. 그들의 운전경험에 의하면, 냉각수중의 암모니아 농도를 10~30 ppm에서 운전하였을 때 수소농도는 30~50 cm³(STP)/kg을 유지하였다. 주입된 암모니아는 아래의 식(1)과 같이 중성자에 의해 수소와 질소로 분해되어 지는데 원자로 출력에 따른 일차냉각재의 암모니아 농도와 수소농도는 표 2와 같다[3].



SMART 원자로는 pH 조절제로 암모니아를 사용하는데, 원자로를 운전하기 전에 질소와 함께 일차냉각재에 주입된 암모니아는 원자로의 출력이 증가함에 따라 방사분해에 의해 질소와 수소를 생성한다. 방사분해에 의해 생성된 질소는 일차냉각재에 용존되거나 가압기에 포집되고, 수소는 일차냉각재에 존재하는 용존산소나 산화물을 제거하는데 사용된다. SMART 원자로의 일차냉각재 pH 제어의 장점은 상용원자로와 같이 핵연료연소도나 원자로 출력변동에 따라 CVCS와 같은 별도의 계통을 사용하여 일차냉각재의 붕산농도를 제어하지 않고 암모니아의 방사화학평형에 따라 일차냉각재의 암모니아의 농도가 조절되기 때문에 일차냉각재의 pH도 조절되기 때문에 일차냉각재 pH 제어를 위한 별도의 계통이나 제어 운전이 필요없기 때문에 계통의 단순화와 운전 여유도가 매우 크다는 장점을 가지고 있다.

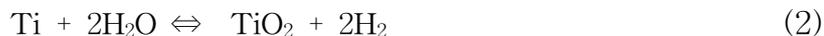
3. 일차냉각재의 용존산소 제어

상용 PWR의 일차냉각재의 용존산소는 및 산화물은 2가지 방법으로 구분하여 사용하는데, 일차냉각재의 평균온도가 65.5°C 이하에서는 하이드라진(hydrazine)을 사용하여 용존산소를 제거하고, 65.5°C 이상의 온도와 정상운전시에엔 체적제어탱크(VCT)의 상부로 수소기체를 공급하여 원자로 냉각재의 수소 농도를 조절하게 된다. 만약 출력 운전중인 일차냉각재에 적절한 용존산소의 제어를 위한 수소기체의 공급되지 않는다면, 일차냉각재 계통의 금속표면에 형성되어 있는 산화 보호막이 손상되어 금속과 산화물이 반응하게 됨으로써 금속표면에서 응력 부식균열을 일으켜 냉각재상실사고(LOCA)와 같은 심각한 원전사고의 원인이 되는 것으로 알려져 있다. 한편 일차냉각재에 과잉의 용존수소가 존재하면, 과잉으로 공급된 수소 기체가 하이드라진 (N_2H_4)과 반응하여 생성된 암모니아 (NH_3)가 원자로 냉각재 계통의 부식을 일으키게 되어 발전소 수명이 단축될 뿐만 아니라 핵증기 공급 계통의 건전성을 보장할 수 없다. 용존수소는 방사분해를 억제하고, 물의 방사분해로 발생하는 산소라디칼(H_2O_2 , $O^{\cdot-}$)을 제거하기 위해 주입한다. 따라서 일차냉각재의 수소농도 조절을 위한 수소 기체의 공급이 적절히 이루어져야 한다. EPRI가 추천하는 일차냉각재의 용존수소농도는 2.2-4.5 ppm (25-50 cc H_2 /kg H_2O)이며, PWR 용존산소는 0.1 ppm으로 화학설계지침서에 요구하고 있으나, 실제 발전소별로 plant startup시에 용존산소를 제어하는 방식에 따라 약간씩 차이가 있다. 현재 국내원전의 경우에는 각 발전소별로 기술운영지침서에 의해 5ppb 정도 (expected value)에서 운전하고 있는 것으로 알려져 있다[4].

한편, SMART 원자로의 용존산소 제어는 원자로 기동시 초기 냉각재의 용존산소 농도를 하이드라진(N_2H_4)를 사용하여 초기 용존산소 농도를 표 1의 설계사양을 넘지 않도록 조절하는 것 이외에는 조절하지 않는다. 출력운전시 일차냉각재에 주입된 암모니아가 상기 (1)의 방사분해반응에 의해 생성된 수소에 의해 일차냉각재에 존재하는 용존산소를 제거한다. Leaktight로 설계된 SMART는 원자로가 출력운전시 보충수의 주입 운전이 없어 외부에서 공급되는 용존산소의 유입원이 원천적으로 배제되어 있기 때문에, 방사분해에 의해 발생하는 산소라디칼만을 제거하면 된다. 이와 같은 설계특성으로 인하여 SMART 원자로의 용존산소-용존수소 제어는 기존의 상용 PWR에 비해 매우 유리하기 때문에, 재료의 부식관점에서도 유리하게 작용할 것으로 판단된다.

4. 계통재료의 내부식성

SMART의 계통 재료 중 기존의 PWR과 가장 큰 차이는 증기발생기 전열관의 형태와 재료이다. PWR은 증기발생기 전열관이 U 튜브 형태로 Inconel-600을 사용하나, SMART는 titanium(Ti) 합금으로 제작된 관류식 나선형 전열관을 사용하고 있다. 다량의 니켈성분을 함유하고 있는 Inconel 합금은 냉각재중에서 높은 내부식성과 단단하고 얇은 산화막을 형성하지만, 이러한 금속에 의해서 생성된 부식생성물이 냉각재로 방출되었을 때 방사선 준위를 상승시키는 문제를 야기한다. 한편, SMART 증기발생기 전열관 재료로 사용되는 titanium 합금은 국부부식에 강하며 금속 표면에서 식(2)와 같이 물과 반응하여 내부식성이 우수한 TiO_2 산화막을 형성한다.



SMART 운전조건과 동일한 수화학 조건을 유지하는 recirculating loop 실험 장치를 이

용하여 pH=10, 360°C의 암모니아 용액에서 SMART 증기발생기 전열관 재료인 PT-7M의 부식거동을 평가하였다. 그림 1은 330일까지의 부식시험결과를 나타낸 것인데 Ti 합금인 PT-7M은 접촉시간에 따라 weight gain이 16.3 mg/dm² 까지 증가하는 경향을 보이고 있다. PT-7M의 부식속도는 초기에는 급격히 증가하였으나 부식반응이 진행됨에 따라 점차적으로 감소하였다. 이러한 부식거동은 상기 (2)의 반응이 Ti 합금의 표면에서 진행되어 금속 표면에 형성된 내식성이 우수한 TiO₂ 산화막을 통한 산소의 확산속도 차이에 기인한 것으로 판단된다[5]. 부식실험을 통하여 얻은 Ti 합금의 부식속도는 아래의 식 (3)과 같다.

$$\log K_C = -0.185 - 0.733 \log \tau \quad \text{for PT-7M} \quad (3)$$

여기서 K_C는 부식속도(mg/dm²/day), τ는 접촉시간(day)을 나타낸다.

상용 PWR의 증기발생기 전열관인 Inconel-600의 부식특성은 그림 2에 나타난 바와 같이 접촉시간의 증가에 따라 weight loss가 증가함을 보여주고 있다. 330일까지의 시험결과 Inconel-600의 weight loss는 약 130 mg/dm²로 나타났다. 상기의 실험결과, 암모니아 수화학 조건에서 PT-7M은 Inconel-600에 비해 약 8배 정도의 향상된 내식성 재료임을 알 수 있었다. 또한, SMART 증기발생기 전열관은 weight gain 재료인 PT-7M의 Ti 합금을 사용하기 때문에 금속의 부식이 진행됨에 따라 부식생성물이 Ti 합금의 표면으로부터 분리되지 않기 때문에 노심에서 방사화되는 부식생성물이 거의 없다. 이와 같이 상용원자로에 비해 SMART는 계통재료의 다른 부식거동과 향상된 내식성으로 인하여 일차냉각재의 비방사능을 낮출 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

암모니아를 사용하는 SMART의 일차냉각재 수화학 설계변수를 상용원자로의 그것과 비교 분석한 결과, SMART 원자로의 일차냉각재에 주입된 암모니아는 원자로의 출력이 증가함에 따라 방사분해에 의해 질소와 수소를 생성한다. 방사분해에 의해 생성된 질소는 일차냉각재에 용존되거나 가압기에 포집되고, 수소는 일차냉각재에 존재하는 용존산소나 산화물을 제거하는데 사용된다. SMART 원자로의 일차냉각재 pH 제어의 장점은 상용원자로와 같이 핵연료연소도나 원자로 출력변동에 따라 CVCS와 같은 별도의 계통을 사용하여 일차냉각재의 붕산농도를 제어하지 않고 암모니아의 방사화학평형에 따라 일차냉각재의 암모니아의 농도가 조절되기 때문에 일차냉각재의 pH도 조절되기 때문에 일차냉각재 pH 제어를 위한 별도의 계통이나 제어운전이 필요없기 때문에 계통의 단순화와 운전 여유도가 매우 큰 것으로 평가되었다. Leaktight로 설계된 SMART 원자로의 원자로가 출력운전시 보충수의 주입 운전이 없어 외부로부터의 용존산소의 유입 가능성을 원천적으로 제거하였기 때문에 일차냉각재의 용존산소 제어기능이 기존의 상용 PWR에 비해 매우 큰 장점을 가지고 있다. 또한 Ti 합금과 같은 weight gain 재료의 사용으로 부식생성물이 감소하여 일차냉각재의 비방사능을 낮출 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. EPRI TR-105714s, "PWR Primary Water Chemistry Guidelines", Rev.03, Nov. 1986.
2. 이두정 외, KAERI Report, KAERI/RR-2204/01, (2002).
3. 최병선 외, KAERI Report, KAERI/AR-507/98, (1998).
4. 영광3,4호기 최종안전성분석보고서, (1988).
5. 정용환 외, KAERI Report, KAERI/CR-162/2003, (2003).
6. V.V. Gersimov, "Corrosion of Reactor Materials", Moscow, Atomizdat, 1980.

Table 1. Design Specifications for Primary Circuit Water

Chemical	SMART
pH	9.5 - 10.6
Hydrazine, ppm	-
Ammonia, ppm	10
Lithium, ppm	-
Dissolved Hydrogen, cc/kg H ₂ O	25 - 50
Dissolved Oxygen, ppm	0 - 0.1
Dissolved Nitrogen, cc/kg H ₂ O	0 - 100
Chloride, ppm	≤0.05
Fluoride, ppm	≤0.05
Boron, ppm	0

Table 2. Equilibrium concentration of ammonia water chemistry parameters according to the operating power range for SMART

Parameters	Value		
Reactor Power(%)	10	50	100
Ammonia concentration, ppm	>15	16.5	20
Hydrogen concentration, cm ³ (STP)/kg	20.1	19.4	24.2
Nitrogen concentration, cm ³ (STP)/kg	1122	1021	1380

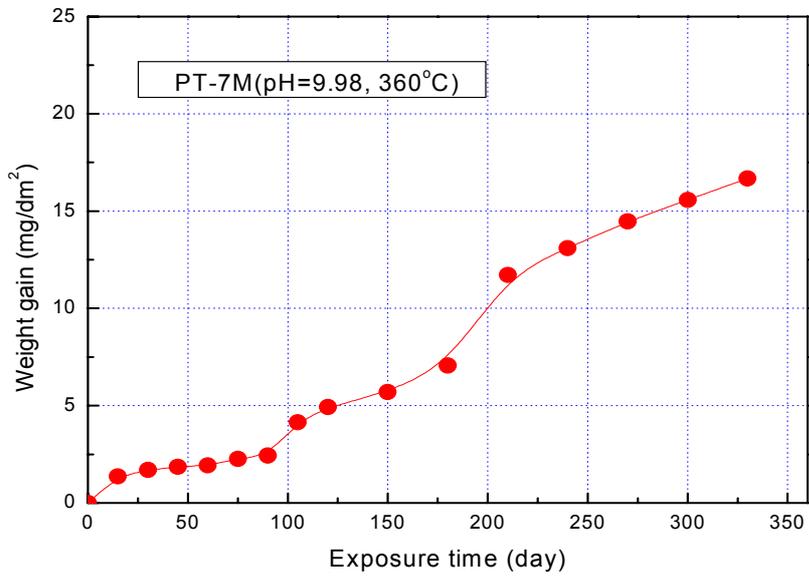


그림 1 암모니아 수화학 조건에서 PT-7M Ti-합금의 부식거동

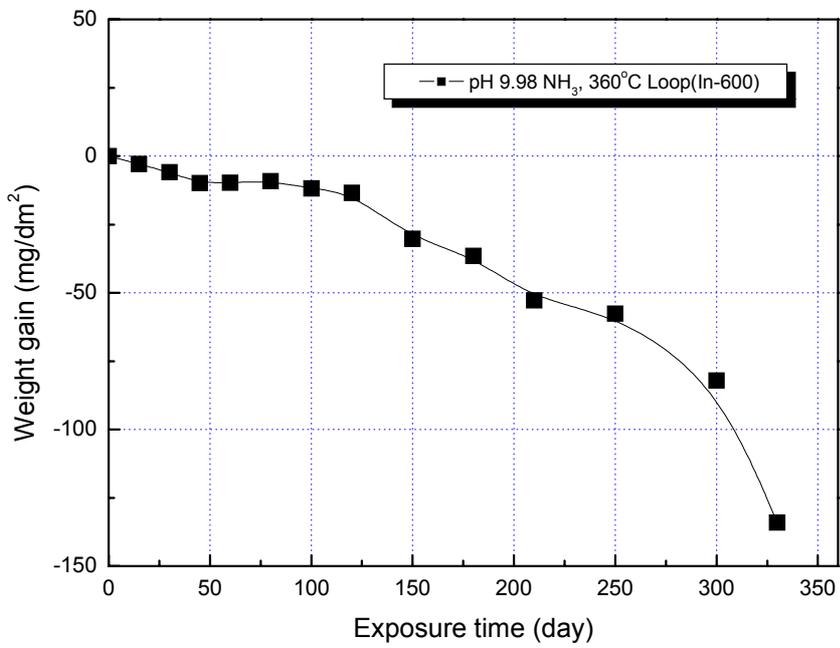


그림 2 암모니아 수화학 조건에서 Inconel-600의 부식거동