

## SMART에서 질소기체의 용해특성 Solubility Characteristics of Nitrogen Gas in SMART

나정원, 성기웅, 최명식, 이은희, 김우철, 최병선, 이두정

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

SMART에서는 일차계통의 압력을 조절하기 위해 가압기에 질소기체를 사용한다. 가압기 상부의 질소기체 일부는 가압기 냉각수에 용해되어 노심의 일차냉각수로 유입된다. 고온고압하에서 일차냉각수중의 질소용해도는 SMART의 안정성과 수화학관리 측면에서 중요하다.

질소용해도는 Henry의 법칙과 Himmelblau의 방정식을 사용하여 온도와 압력의 함수로 계산하였다. 계산결과 질소기체는 온도 약 85°C에서 수중 최소용해도를, 전압 150기압에서는 약 280°C에서 최대용해도를 나타내었다. SMART 운전조건하에서 노심의 평형질소농도, 온도변동에 따른 용존질소 농도변화 및 기포생성 등을 분석하였다.

### Abstract

Nitrogen gas is used in a pressurizer to regulate the pressure of the primary system of SMART (System-integrated Modular Advanced Reactor). Some of the nitrogen gas in the upper part of the pressurizer is dissolved into the coolant water in the pressurizer and then diffused to primary coolant in reactor core. The solubility of nitrogen in the primary coolant at high temperature and pressure, is important to the reliable operation and the management of water chemistry of SMART.

Nitrogen solubility was calculated as the function of temperature and pressure by Himmelblau equation based on Henry's law. As a result, nitrogen solubility in water showed a minimum value at about 85°C and a maximum value at about 280°C with total system pressure(150 atm). At the operation condition of SMART, the equilibrium concentration of dissolved nitrogen in the core and the concentration change and the bubble formation of nitrogen gas in water with a temperature change were analyzed.

### 1. 서 론

SMART의 자기가압기는 heater나 spray 없이 열수력적 특성과 노심의 온도반응에 따라 스스로 일정압력을 유지하도록 설계되어 있다. 자기가압기에는 포화상태의 물/수증기와 질소기체가 압력의 조절·유지를 위해 사용된다[1]. 이때 가압기 상부의 질소기체 일부는 일차냉각수로 용해된다. 또한 pH 제어제로 사용되는 암모니아의 방사분해에 의해서도 질소가 생성된다[2]. 물에 용해되는 질소기체의 특성은 압력과 온도에 따라 달라진다.

일차냉각재에 유입된 질소기체가 과량이면 열전달 특성을 변화시켜 정상운전을 방해하고 MCP 정지나 정화계통 필터의 고장 등 계통기기들의 고장을 유발할 수 있다. 냉각수에 용해되는 질소기체량이 증가하면 원자로 운전중에 냉각수에 용해된 질소기체가 가압

기를 빠져나와 일차계통내를 돌아다니다가 온도가 낮은 증기발생기표면에서 용출되어 가스포켓을 형성할 수 있으며 이로 인해 증기발생기 열전달측면에서 부정적인 영향을 미칠 수 있다[3]. 가압기의 고압 질소기체의 일부는 1차냉각수에 용해되어 1차계통을 순환하다가 원자로심 영역에서 중성자를 포획하여  $^{14}\text{N}$  (n, p)  $^{14}\text{C}$  반응에 의해  $^{14}\text{C}$ 을 형성한다. 이 핵종은 작업종사자들의 피폭관리 및 장수명 방사성폐기물 관리 측면에서 최소화해야 할 핵종 중의 하나이다.

일차계통의 여러 계통요소 내에 존재하거나 냉각수중에 용존된 질소의 양을 결정하기 위해서는, 각 온도 및 압력에서의 냉각수중 질소용해도 한계 및 이와 관련되는 이론적 의존성을 파악하는 것이 필요하다. 특정기체의 물에 대한 용해도는 온도, 압력, 회합, 분해 및 용매의 형태 등에 따라 영향을 받으나, 질소는 물과 반응하거나 물 속에서 크게 이온화하거나 분해되지 않으며 그 임계온도가 물의 어는 점보다 낮기 때문에 이상기체법칙으로부터 크게 벗어나지 않는 것으로 알려져 있다. 질소용해도 계산은 Henry의 분압법칙과 Himmelblau의 온도-기체용해도 방정식을 사용하였다[4].

## 2. 이론

### 2.1 질소의 용해도

온도에 따른 질소기체의 수중 용해도는, Henry의 분압 법칙인 식 (1) 및 Henry 법칙의 상수를 구하기 위해 Himmelbrau가 제시한 비활성 기체의 수중용해도 계산식 (2)를 사용하여 구할 수 있다[4].

$$X_i = P_i / H \quad (1)$$

$$H^* = \frac{H}{H_{\max}} \quad (2)$$

여기에서,  $X_i$ 는 물 분률이며,  $P_i$ 는 비활성 기체의 분압(atm)이고,  $H$ 는 Henry 법칙의 상수(atm/몰-분률)이다.  $H_{\max}$ 는 절대온도의 역수에 대한 최대의  $H$ (atm/몰-분률)의 값이고  $H^*$ 는 식 (3)에 의해 구해진다.

$$-\log H^* = 1.142 - 2.846 \left(\frac{1}{T}\right)^* + 2.486 \left(\frac{1}{T}\right)^{*2} - 0.9761 \left(\frac{1}{T}\right)^{*3} + 0.2001 \left(\frac{1}{T}\right)^{*4} \quad (3)$$

$(1/T)^*$ 는 식 (4)와 같이 정의된다.

$$\left(\frac{1}{T}\right)^* = \frac{\left(\frac{1}{T}\right) - \left(\frac{1}{T_c}\right)}{\left(\frac{1}{T_{\max}}\right) - \left(\frac{1}{T_c}\right)} \quad (4)$$

여기에서,  $T$ 는 절대온도(°K)이며,  $T_c$ 는 물의 임계온도(647 °K)이다.  $1/T_{\max}$ 는  $H_{\max}$ 에서의  $1/T$  값이다. 이에 의해 구해진 물 분률,  $X_i$ 로부터 식 (5)의 물 분률 정의에 의해 용존기체의 몰수,  $n_i$ 를 구할 수 있다.

$$X_i = \frac{n_i}{n_i + n_{\text{water}}} \quad (5)$$

여기에서  $n_{\text{water}}$ 는, 물 1kg의 몰수, 55.5 몰이다.

비활성 기체의 용해도 계산순서는 아래와 같다.

- 1) 주어진 온도  $T$  값을 식 (4)에 대입하여  $(1/T)^*$  값을 구한다.
- 2)  $(1/T)^*$  값을 식 (3)에 대입하여  $H^*$  값을 구한다.
- 3)  $H^*$  값을 식 (2)에 대입하여  $H$  값을 구한다.
- 4)  $H$  값을 식 (1)에 대입하여  $X_i$  값을 구한다.
- 5)  $X_i$  값을 식 (5)에 대입하여  $n_i$  값을 구한다.

## 2.2 물의 밀도와 증기압

물의 밀도( $\text{g/cm}^3$ ),  $\rho_{\text{liq}}$ 는 식 (6)으로 구할 수 있다[5].

$$\rho_{\text{liq}} = \frac{1 + 0.1342489 \theta^{1/3} - 3.946263 \times 10^{-3} \theta}{3.1975 - 0.3151548 \theta^{1/3} - 1.203374 \times 10^{-3} \theta + 7.489081 \times 10^{-13} \theta^4} \quad (6)$$

여기에서  $\theta = 647.26 - T$  이고  $T$ 는 절대온도이다.

## 3. 결 과

### 3.1 질소의 용해도

Henry의 법칙과 Himmelblau의 방정식을 사용하여 온도와 압력에 따른 질소기체의 수중 용존농도를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 질소기체의 용해도는 질소분압에 비례하고 온도 약  $85^\circ\text{C}$  부근에서 최저값을 나타내었다. 최저 질소용해도 측면에서 가압기 운전온도는  $85^\circ\text{C}$ 전후가 바람직하다.

Fig. 2는 질소분압과 수증기압(참조: Fig. 3)을 더한 전압으로 나타낸 질소용해도를 보여주는 데 전압이 150기압일 때 온도  $280^\circ\text{C}$  부근에서 최대용해도를 나타낸다. 이는 전압이 일정할 때 전압에서 수증기압을 뺀 질소분압이  $280^\circ\text{C}$  이상에서 급격히 감소함을 의미한다.

### 3.2 가압기에서의 용존질소 농도

SMART 기동운전시 가압기의 운전온도 범위는 실온 ~  $100^\circ\text{C}$ 이고 질소분압은 0 ~ 150기압이라고 가정하면 질소용해도는 실온  $25^\circ\text{C}$ 와 질소분압 150기압일 때 Fig. 1에서 보는 바와 같이  $2106\text{cc/Kg-H}_2\text{O}$ 으로 최대가 된다.  $25^\circ\text{C}$ 에서 물의 밀도는  $0.997 \text{ g/cm}^3$  (참조: Fig. 4)이므로 이 질소농도를 용적단위로 환산하면  $2100\text{cc/L-H}_2\text{O} = 2106\text{cc/Kg-H}_2\text{O} \times 0.997$ 이다. 가압기 운전온도가  $100^\circ\text{C}$ 로 상승함에 따라 용해도는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 점차 감소하게 되어  $100^\circ\text{C}$ 에서  $1543\text{cc/Kg-H}_2\text{O}$ 이 된다. 기동운전시 과도기(transient)적으로 용해된 질소가 이 평형농도,  $1543\text{cc/Kg-H}_2\text{O}$ 보다 크다면 평형농도가 될 때까지 가압기에서 계속 탈기된다. 따라서 가압기에서 일차냉각수의 용존질소 농도범위는 0 -  $2106\text{cc/Kg-H}_2\text{O}$  ( $2100\text{cc/L-H}_2\text{O}$ )이다.

### 3.3 노심에서의 평형 질소농도

SMART의 가압기가 온도  $100^\circ\text{C}$ , 전압 150기압에서 운전된다고 하면, 전압에서 수증기압, 1기압을 뺀 149기압의 질소기체는 가압기에서 일차냉각수로 용해된다. Fig. 1에서 보는 바와 같이  $100^\circ\text{C}$ 의 냉각수중 용존 질소농도는 약  $1543\text{cc/Kg-H}_2\text{O}$  ( $1479\text{cc/L-H}_2\text{O}$ )이다. 가압기에서 용해되는 질소는 농도차이에 의해 노심에서의 질소농도가  $1479\text{cc/L-H}_2\text{O}$ 이 될 때까지 노심으로 계속 확산된다.  $300^\circ\text{C}$ 에서 물의 밀도는  $0.712 \text{ g/cm}^3$ 이므로 이 질소농도를 중량단위로 환산하면  $2077\text{cc/Kg-H}_2\text{O} = 1479\text{cc/L-H}_2\text{O} / 0.712$ 이다. 즉 일차냉각수의 평형용존 질소농도는, 가압기에서  $1543\text{cc/Kg-H}_2\text{O}$  ( $1479\text{cc/L-H}_2\text{O}$ ), 노심에서 약  $2077\text{cc/Kg-H}_2\text{O}$  ( $1479\text{cc/L-H}_2\text{O}$ )이 된다. 일차 냉각수의 평형용존 질소농도는 가압기 온도와 질소분압 및 노심온도 등에 의존하고 어떤 임의의 시간에서의 질소농도는 질소의 용해속도, 용존질소의 확산계수, 유로의 형태, 냉각수의 혼합도 등에 의존한다.

### 3.4 평형농도 도달시간

SMART 기동운전시 가압기에서 용해된 질소는 노심으로 이동하게 된다. pump 등에 의한 일차냉각수의 강제순환이나 자연대류가 없다고 하면 노심에서의 질소농도는 질소농도차, 용존질소의 확산계수, 유로의 기하학적 형태 등에 의존하게 된다. 일차냉각수의 순환이 없고 용존질소의 농도확산에만 의존하는 경우 노심의 질소농도가 평형농도,  $2077\text{cc/Kg-H}_2\text{O}$  ( $1479\text{cc/L-H}_2\text{O}$ )에 도달하는 데에는 상당한 시간이 소요된다. 따라서 가압기에서 노심으로 용존질소의 확산량만큼 가압기에서 질소가 장시간에 걸쳐 용해된다.

### 3.5 온도강하에 따른 질소용해도 변화

노심에서 일차냉각수 온도가 300℃에서 280℃로 떨어졌을 때 용해도가 변화되는 가의 문제는 냉각수에서 기포가 형성되어 용존질소가 탈기되는 나의 문제이다. 280℃의 일차냉각수내에 기포가 있다고 가정하자. 냉각수중 용존 질소농도는 2077cc/Kg-H<sub>2</sub>O (1479cc/L-H<sub>2</sub>O)이므로 280℃에서 이와 평형인 질소분압은 약 49기압(참조: Fig. 1)이고 이때 수증기압은 약 63.4기압(참조: Fig. 3)이다. 따라서 기포내압은 질소분압과 수증기압의 합이므로 112.4 기압(49 + 63.4)이 된다. 기포에 걸리는 외압은 가압기 전압 150기압과 동일하다.

이 기포외압이 내압보다 37.6기압 더 크므로 기포는 생성되기 어렵고 따라서 용존질소가 탈기되기 어렵다. 즉 냉각수 온도가 300℃에서 280℃로 떨어졌을 때 냉각수 부피당 용해도는 변화가 없다. 즉 용존질소 총량도 변화가 없다. 다만 냉각수 온도에 따라 물의 밀도가 0.712에서 0.751로 다소 증가하므로 냉각수 중량당 용존질소는 2077cc/Kg-H<sub>2</sub>O (1479cc/L-H<sub>2</sub>O)에서 1969cc/Kg-H<sub>2</sub>O (1479cc/L-H<sub>2</sub>O)로 감소한다.

### 3.6 질소기포 생성

SMART 일차계통 냉각수가 자연대류에 의해 순환될 때 유로내에 기상공간이 형성되어 자연대류가 일어나지 않는 경우가 발생되면 곤란하다. 일차냉각수 온도 변화에 따라 그와 같은 현상이 일어날 수 있는 가를 검토하기 위해, 노심에서 300℃의 일차냉각수내에 기포가 있다고 가정하자. 냉각수중 용존 질소농도는 2077cc/Kg-H<sub>2</sub>O (1479cc/L-H<sub>2</sub>O)이므로 이와 평형인 질소분압은 약 40기압(참조: Fig. 1)이고 이때 수증기압은 약 85기압(참조: Fig. 3)이다.

따라서 기포내압은 질소분압과 수증기압의 합이므로 약 125 기압 (40 + 85)이고 기포에 걸리는 외압은 가압기 전압 150기압과 동일하다. 이 기포가 생성·유지될려면 기포내압이 기포외압보다 커야 하나 그 반대로 기포외압이 25기압 더 크므로 기포는 생성되기 어렵고 생성되어 있었더라도 점차 소멸된다.

## 4. 결론

1. SMART 일차냉각수중에서 질소의 용해도를 온도와 압력의 함수로 구하였다. 질소는 약 85℃에서 최소용해도를 나타내었다.
2. SMART 노심에서의 평형용존 질소농도는 가압기 운전조건 즉 운전온도와 질소압력에 의존한다.

## 감사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

## 참고 문헌

1. 장문희 외, "신형 원자로 기술개발", KAERI/RR-1883/98 (1998)
2. 나정원 외, "SMART의 암모니아 수화학", 한국원자력학회 99추계학술발표회논문집 (1999)
3. 최병선 외, "일체형원자로 SMART의 수화학 설계특성 평가", KAERI/AR-507/98 (1998)
4. D. M. Himmelblau, "Solubilities of Inert Gases in Water", Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 5, No. 1, January (1960)
5. J. H. Keenan, "Steam Table", John Wiley & Sons, New York (1978)

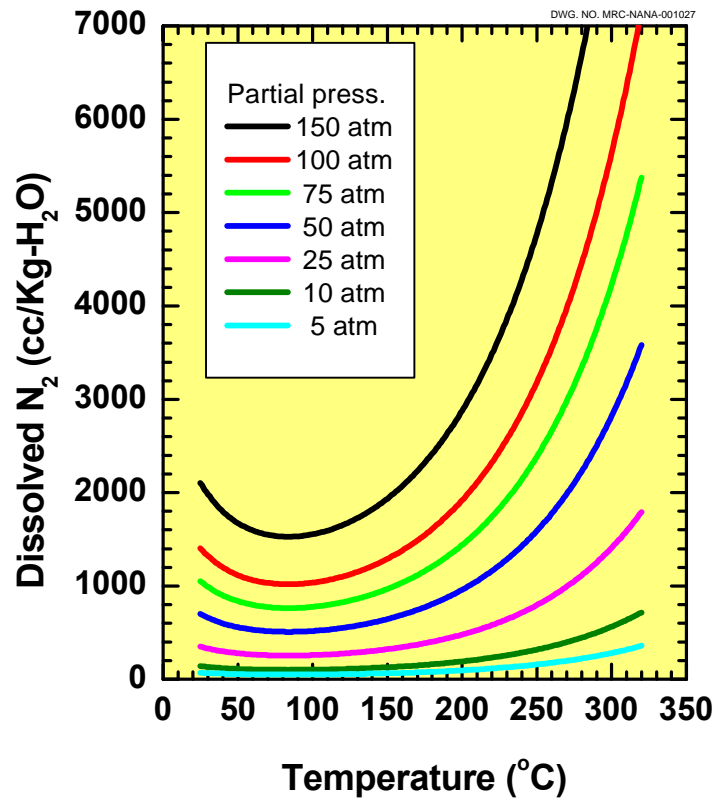


Fig. 1. Solubility of nitrogen gas in water with partial pressure

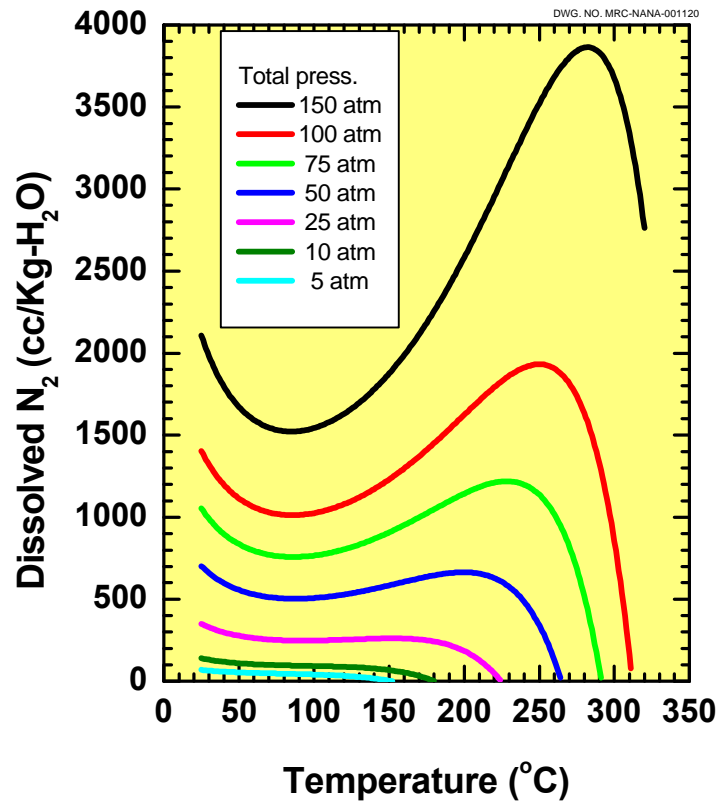


Fig. 2. Solubility of nitrogen gas in water with partial pressure

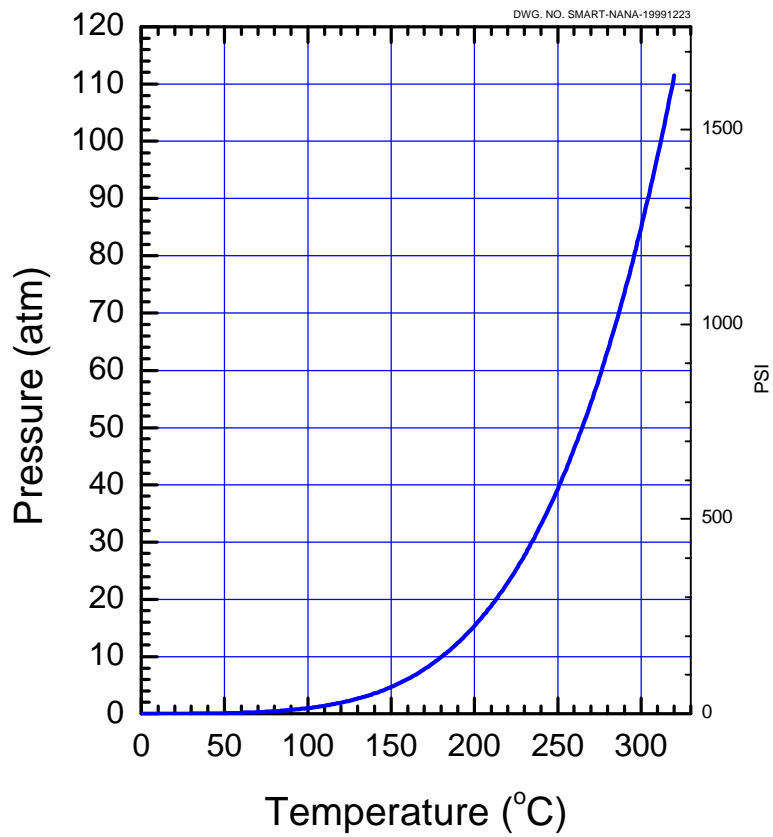


Fig. 3. Steam pressure with temperature

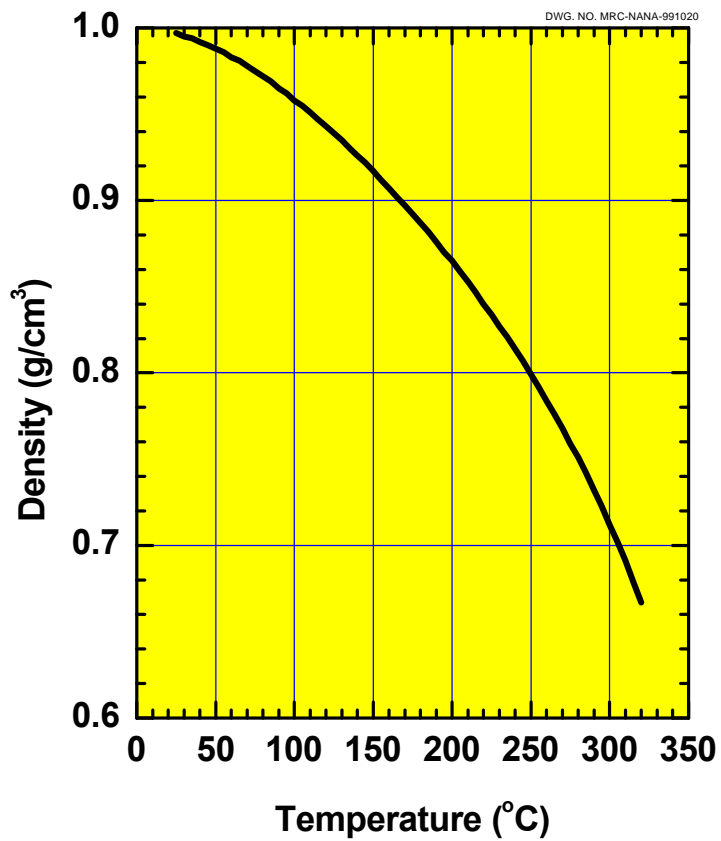


Fig. 4. Density of water with temperature