

가압 경수로(PWR) 원전 CVCS 정화 탈염기의 ${}^7\text{Li}_3$ 회수 운전 방안

성 기방

전력연구원

대전광역시 유성구 문지동 103-16

요 약

PWR 원전의 냉각재 화학 및 체적제어 계통(CVCS) 정화 탈염기는 핵연료에서 방출된 핵분열 생성물질과 방사성 부식생성물을 제거하여 계통 내 방사능 준위를 낮추고, 부식을 유발하는 불순물을 제거하여 계통의 건전성을 유지하며, pH 조절제인 리튬(${}^7\text{Li}_3$)의 농도조절을 통해 냉각재 수 화학 환경을 최적으로 유지시킨다. 이를 위해 CVCS에는 정화용 혼상 탈염기와 ${}^7\text{Li}_3$ 조절용 양이온 탈염기가 설치되었으며, 각각의 탈염기는 독립적인 기능을 수행한다. 이는 원전 운전 중 중성자와 붕소(${}^{10}\text{B}_5$)의 핵반응으로 생성된 ${}^7\text{Li}_3$ 의 회수가 불가능하기 때문에 정화 탈염기에는 값비싼 ${}^7\text{Li}_3$ 포화형 수지를 충전하여야 한다. PWR 원전은 연료교체를 위해 주기적으로 연료재장전 기간을 갖으며 이에 따라 원자로 기동 수화학, 운전중 B/Li 농도조절에 의한 pH 화학, 원자로 정지화학 등의 주기적인 냉각재 수화학 관리를 해오고 있다. 본 연구에서는 효율적인 정화탈염기의 운영 방안을 제시함으로써 운전중 붕소의 핵분열로 생성되는 ${}^7\text{Li}_3$ 의 회수가 가능하고 수지의 사용량 절감으로 수지폐기물 발생량 저감화를 이룰 수 있을 것으로 기대된다.

1. 서 론

PWR 운전중 냉각재 화학은 반응도 조절약품인 붕산으로 약산성분위기를 띠며 재질부식과 부식물 침적을 억제하기 위하여 수산화 리튬을 일정농도로 유지하여 냉각재 pH를 조절한다. 리튬의 동위원소는 ${}^6\text{Li}_3$ 와 ${}^7\text{Li}_3$ 이 존재하나 ${}^6\text{Li}_3$ 은 중성자와 반응하여 베타 방출체인 삼중수소(${}^3\text{H}_1$)를 생성하기 때문에 원전에서 사용하는 리튬은 99.9%이상 농축된 ${}^7\text{Li}_3$ 을 사용한다. 또한 냉각재 탈염기 정화계통에는 이온교환수지를 사용하여 운전중 핵연료에서 방출되는 핵분열성 물질과 방사성 부식생성물을 제거하고 붕소농도를 조절함으로써 노심의 반응도를 일정하게 유지하고 부식을 촉진하는 불순물을 제거하여 계통 재질의 건전성을 유지하는 기능을 갖추었으며 3종류의 탈염기로 구분된다. 첫째, 혼상 탈염기는 냉각재 내의 핵분열생성물질과 핵연료봉 표면에 침적되어 열전달을 저해하고 손상을 유발하는 침적성 물질들의 양이온과 음이온을 제거한다. 이때 혼상수지는 ${}^7\text{Li}_3$ 포화형 양이온수지와 붕산 포화형 음이온수지이다. 둘째, 양이온탈염기는 노심 반응도 조절용 붕소의 중성자 반응 생성물인 ${}^7\text{Li}_3$ 증가분을 제거하여 냉각재 pH 범위를 최적으로 유지한다. 셋째, 탈붕소 탈염기는 냉각재내 붕소회석을 위해 회석수 주입으로 인한 액체폐기물 발생 처리비용보다 수지를 사용함이 경제적인 시점에서 음이온 교환수지의 이온교환반응을 이용하여 운전(대개 노심

말기 붕소농도 50ppm 이하)하여 액체폐기물의 발생량을 줄인다.

2. PWR 원전 CVCS 탈염기 배열

원전 설계자별로 차이가 있으나 탈염기 배열의 설계는 위에서 언급된 3가지 기능을 갖추고 있으며 배열방식에 따라 다음과 같이 Westinghouse형, ABB-CE형 및 Babcock & Wilcox형의 3가지로 분류할 수 있다.

가. WH 형 - 고리 1,2,3,4호기 영광 1,2호기 울진 1,2호기 및 Diablo Canyon

WH사 설계 원전의 CVCS 탈염기 배열은 냉각재 유출관에 2개의 정화탈염기가 병렬로 배열되고 1기는 정상운전용이고 다른 1기는 예비용이다. 정상운전중인 탈염기의 제거성능이 떨어지면 서로의 기능이 교대된다. 다음으로 1기의 양이온수지가 충전된 양이온탈염기가 전단의 혼상탈염기의 후단에 직렬로 연결되어 있어 운전중의 리튬농도 증가를 억제하거나 연료 손상 발생 때 세습을 제거하기 위해 간헐적으로 운전된다. 이후에는 대개 2-4기의 붕소농도 조절용 음이온 탈염기가 설치되어 있어 붕소열재생 기능을 이용한 붕소농도조절과 노심말기의 붕소회석 운전을 위해 설치되어 있다. 각 탈염기의 배열은 직렬 혹은 우회 운전할 수 있으나 양이온 탈염기는 반드시 혼상탈염기 후단에 직렬로 배열하여 운전되는데, 이는 양이온수지 흡착성이 큰 금속성 +2가 이온들이 제거된 냉각재를 처리함으로써 탈염기의 리튬 제거능을 향상시키고 탈염기의 사용기간 연장을 도모한다. 이와 같이 운전함으로써 리튬 제거율이 좋지만 양이온 수지에 포집된 ^7Li 을 전혀 회수할 수 없고, 수지 교체 때 수지와 함께 폐기물로 처리된다. 수지 교체시기는 수질관리 주기와 무관하게 탈염기의 제염계수(Decontamination Factor)가 10이하에서 교체하도록 발전소 탈염기 운전기준을 정하고 있다.

표 1. 국내 PWR형 원전 CVCS 탈염기 현황

발전소 \ 탈염기	혼상탈염기 (^7Li , Borate)	양이온탈염기 (H^+)	탈붕소탈염기 (OH^-)	열재생 탈염기 (BTRS)
고리 1호기	850 l (2대)	340 l (1대)	-	-
고리 2호기	850 l (2대)	850 l (1대)	-	2100 l (3대)
고리3,4 영광1,2호기	850 l (2대)	850 l (1대)	-	2100 l (4대)
울진 1,2호기	930 l (2대)	460 l (1대)	-	-
영광3,4 울진3,4 후속 호기	850 l (2대)	850 l (2대)	1000 l (1대)	-

나. ABB-CE 형 - 영광 3,4호기 울진 3,4호기, Calvert Cliffs 및 San Onofre

CE 및 B&W 설계원전 CVCS에는 3기의 탈염기가 설치되었으며, 2기에는 혼상수지가 충전되어 냉각재 정화기능을 담당하고 나머지 1기에는 리튬제거를 위해 양이온수지 또는 노심말기 붕소 제거 기능을 음이온수지가 충전되었다. 대부분 1기의 탈염기는 이전주기에 리튬 포화된 혼상수지로 정화기능을 담당하고 나머지 1기의 혼상수지는 필요할 때 초과되는 리튬을 제거한다. 2번째 정화탈염기가 리튬으로 포화되면, 3번째 탈염기가 노심말기까지 리튬을 제거하는데 이용된다. 정지화처리에는 리튬포화수지를 가지고 정지화처리 기간중 정화기능을 수행한 후 즉시 수지처리

계통으로 이송된다. 이 탈염기는 리튬 불포화 수지를 채운 후 다음주기에 리튬제거에 사용된다. 연료재장전기간 말기에는 새 혼상수지를 RHR계통이 격리된 후 사용하고 리튬 불포화된 수지부분은 냉각재를 통해 리튬을 더 주입하여 포화시키며 정상운전 전에 수질기준을 만족시킨다. 실제로 이렇게 하여 매주기마다 1기의 탈염기 수지가 배출되고 양이온탈염기는 여러 주기(10주기 사용한 발전소도 있음)사용할 수 있다. 양이온 수지대신 음이온수지를 주입하여 붕산 회석 운전하는 발전소는 노심 말기에 탈붕소 운전 후 배출하게 되어 매주기 마다 교체된다.

3. CVCS 정화 탈염기 운전 개선 필요성

PWR의 원전에서는 원자로 출력을 일정하고 중성자의 분포를 균일하게 유지하기 위하여 냉각재 내에 Chemical Shim 즉 붕산(H₃BO₃)을 일정하게 유지한다. 핵연료의 연소에 따라 감소된 반응도는 붕소(¹⁰B)의 농도를 감소시켜 반응도를 보상하는데 이때 중성자와 붕소가 반응하여 생성된 부산물이 ⁷Li이다. ⁷Li은 수용액에서 1가의 양이온으로 존재하며 기존의 냉각재의 pH를 조절하기 위해 존재(노심초기에 냉각재에 주입)하는 ⁷Li 농도보다 과잉이면 양이온 탈염기로 제거하여야 한다. 만약 제거하지 않으면 그림 2와 같이 노심 말기에는 22ppm 까지 증가할 것이며, 주기적으로 운전하였을 때 그림 4와 같이 일정하게 유지된다. ⁷Li는 강알카리로서 자연의 동위원소는 ⁷Li이 92.58%, 나머지는 ⁶Li이 7.42% 존재하며 ⁶Li은 중성자와 반응하게 되면 반감기가 12.3년인 베타방출체 삼중수소가 생성되기 때문에 냉각재에는 ⁶Li를 제거(Depleted ⁶Li)한 ⁷Li이 99.9% 이상 농축된 고가의 리튬을 사용하여야 한다. 붕소의 반응으로 생성되는 리튬은 100% ⁷Li 이기 때문에 회수하여 농축된 리튬의 주입량을 줄이면 PWR 냉각재내 삼중수소의 농도도 낮아진다. 따라서 CVCS 탈염기 운전주기 개선을 통해 노심 운전주기에 맞추게 되면 운전중 생성되는 ⁷Li을 회수할 수 있고 냉각재내 계통 방사능 농도도 낮게 유지할 수 있다.

PWR 원전 운전중 ⁷Li 생성량

냉각재 내 붕소가 중성자와 반응 후 생성되는 ⁷Li 농도 증가율 계산은 ¹⁰B가 중성자와 반응하여 소모되는 다음의 중성자 반응식에서 계산된다.



위 (1)식의 반응속도는 중성자속, 반응단면적, 냉각재 및 노심내 부피 등에 의존하며 정확한 핵적 인자들을 아래 (2)식에 대입하며 얻을 수 있다.

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{V_R}{V_T} N b \sigma \phi \quad (2)$$

여기서 필요한 물리적 상수는 PWR의 대표적인 운전값들을 가정하였다.

- o 냉각재 붕소농도(C_B) : 1000ppm
- o ¹⁰B의 동위원소 존재비(b) : 19.6%

(붕소 동위원소의 존재비는 반응식 (1)에 의해 감소되며, 노심말기에는 18.8%까지 감소하는데 이로 인해 원전 냉각재 붕소농도의 감소 그래프는 직선으로 감소하지 않고 그림 1과 같이 위로 볼록한 경향을 보이며, 중성자계측기(BCMS or Boronmeter)와 화학분석(붕산적정법) 편차를 발생시킴)

- o 냉각재 총체적 (V_T) : 300m³, 노심 체적(V_R) : 10m³
- o ¹⁰B의 열중성자 흡수단면적(σ) : 3837 E-24cm²
- o 노심 열중성자속(φ) : 3.0 E+13 n/cm² sec

위 값들을 대입하면 ^{10}B 의 소모율은 $9.0 \text{ E-}7 \text{ ppm } ^{10}\text{B}/\text{sec}$ 이다.

또한 반응식 (1)에서 $^7\text{Li}_3$ 의 생성률은 $7.0 \text{ E-}7 \text{ ppm Li /sec}$ 이며 하루에 생성되는 ^7Li 의 농도는 $6.0 \text{ E-}2 \text{ ppm } ^7\text{Li}/\text{day}$ 이다.

생성되는 리튬 농도를 냉각재의 붕소농도와의 관계식으로 표현하면 다음 (3)식과 같다.

$$C_{Li} = 6.0 \times 10^{-5} \cdot C_B \quad ({}^7\text{Li ppm/day}) \quad (3)$$

생성되는 ^7Li 을 양이온탈염기로 제거하지 않으면 그림 2와 같이 냉각재의 $^7\text{Li}_3$ 농도가 계속 증가할 것이다.

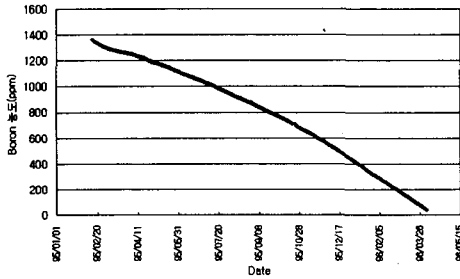


그림 1. K-4호기 9주기의 냉각재 붕소농도변화

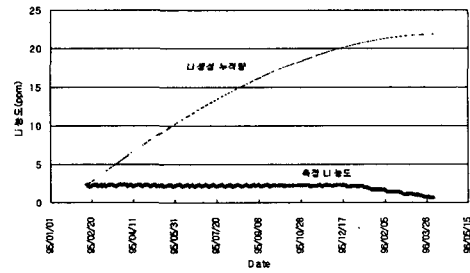


그림 2. K-4호기 9주기의 ^7Li 생성누적 농도

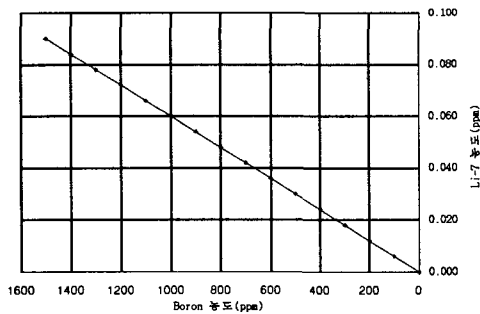


그림 3. PWR 냉각재 붕소농도와 ^7Li 생성속도

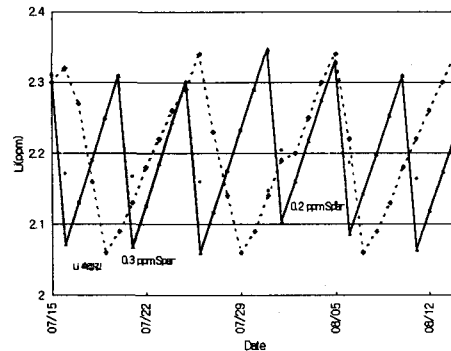


그림 4. 냉각재 Li 실측값과 계산값 비교 (K-4호기 9주기 1000ppm C_B 부근)

그림 4와 같이 K-4호기의 냉각재 내에서 생성되는 ^7Li 의 증가율과 이론적으로 계산하여 나타낸 그래프를 비교하면 잘 일치한다. 이를 근거로 하여 원전에서 한 주기 생성되는 $^7\text{Li}_3$ 총량은 초기 붕소농도가 1400 ppm에서 시작하고 450일 운전할 때 ^7Li 생성률식 (3)에 의해서,

$1400\text{ppm}/2 \times 6.0 \times 10^{-5} \text{ ppm } ^7\text{Li}/\text{day} \times 450\text{day} \times 200\text{Ton} = 3.78 \text{ Kg } ^7\text{Li}$ 이다. 구매되는 ^7Li 은 Lithium-7 Hydroxide ($^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)의 약품으로 환산하면 $22.1 \text{ Kg } ^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 이고, 이를 국제 $^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 약품시세로 계산하면,

$= 22.1 \text{ Kg} \times 1400\$/\text{Kg} \times 1500\text{원}/\$ = \text{약 } 4\text{천 } 600\text{만원}$ 을 원자력 발전소 운전 주기마다 회수할 수 있다.

5. PWR 원전 ^7Li 회수를 위한 CVCS 탈염기 배열

가. WH 형 발전소

WH형 발전소에는 대부분 2기의 ${}^7\text{Li}$ 포화된 혼상탈염기와 리튬을 제거하기 위해 양이온 탈염기가 설치되어 있다. 따라서 발전소는 리튬 포화된 수지로 정상운전중의 수질정화와 원자로 정지 후 정지화학처리를 수행하게 되어 리튬 제거에 비효율적이었다.

CVCS 운전은 혼상수지 탈염기에 ${}^7\text{Li}$ 이 포화된 혼상수지(IRN-217 ; 양이온수지와 음이온수지가 2:1 체적비율)로 충전되고, 양이온 탈염기에는 H+양이온수지(IRN-77) 충전하여 정상운전과 정지화학처리 기간중 사용했다(그림 5.A) 이 탈염기를 정상운전 때 초과되는 리튬 제거 필요시 사용하고 있으며 리튬의 포화되면 정화탈염기로의 활용이 가능하다. 이는 리튬포화 수지의 구입비용을 절감시킬 수 있으며, 후단의 양이온탈염기의 사용기간도 증대시킬 수 있다. 이렇게 운전하면 1) 운전 중에 생성되는 리튬을 최대로 회수가 가능하고, 2) 정지화학처리, 기동 화학처리 등의 원자로가 운전하지 않을 때 수질정화운전용으로 양이온탈염기를 효율적으로 활용할 수 있다. 이때 정화탈염기 교체는 니켈이 탈염기후단에서의 누출을 피하기 위해 정지화학처리 후 교체하고, 양이온탈염기의 교체는 Li의 제염계수 측정 후 성능이 저하되어 냉각재의 리튬농도 조절이 어려울 때 교체하게 된다. 이러한 운전방안에서 다음 주기에 정화 탈염기로 활용할 미포화된 리튬제거용 탈염기의 ${}^7\text{Li}$ 포화 운전은 기동화학처리 때 CVCS 화학첨가계통으로 냉각재에 소량씩 ${}^7\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 주입하여 포화시킨다.

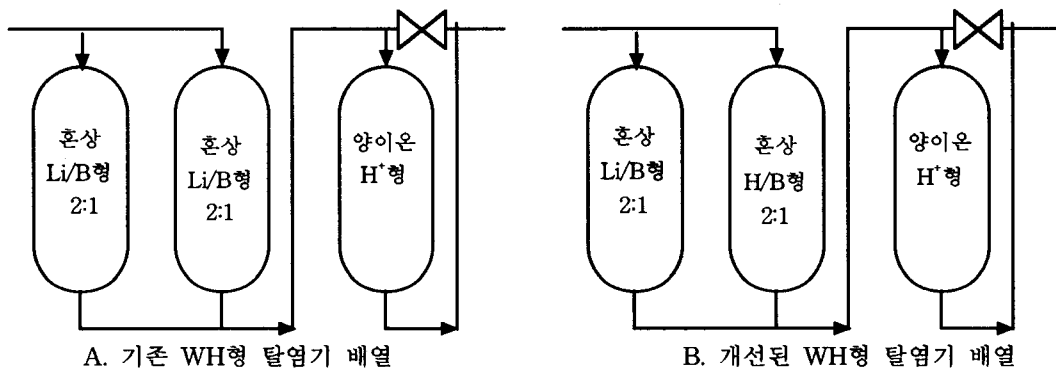


그림 5. WH형 원전의 CVCS 탈염기 배열 및 수지충전 사양 개선

나. ABB-CE 및 B&W 운전 방식

ABB-CE와 B&W형 원전에서는 3기의 탈염기가 병렬로 설치되었으며, 2기에는 혼상수지가 충전되어 냉각재 정화기능을 담당하고, 나머지 1기에는 리튬제거를 위해 양이온수지 또는 노심말기 붕소제거 기능을 음이온수지가 충전되었다. 대부분 1기의 탈염기는 이전주기에 리튬 포화된 혼상수지로 정화기능을 담당하고 나머지 1기의 혼상수지는 필요할 때 초과되는 리튬을 제거한다. 2번째 정화탈염기가 리튬으로 포화되면, 3번째 양이온 탈염기가 노심말기까지 리튬을 제거하는데 이용된다. 정지화학처리에는 리튬 포화된 수지를 가지고 정지화학처리시 정화기능을 수행한 후 즉시 수지처리계통으로 이송된다. 이 탈염기는 리튬 불포화 수지를 채운 후 다음주기에 리튬제거에 사용된다. 연료재장전기간 말기에는 새 혼상수지를 RHR계통이 격리된 후 사용하고 리튬 불포화된 수지부분은 냉각재를 통해 리튬을 더 주입하여 포화시키며 정상운전 전에 수질기준을 만족시킨다. 실제로 이렇게 하여 매주마다 1기의 탈염기 수지가 배출되고 양이온탈염기는 여러 주기를 사용할 수 있다(한 발전소는 10주기 사용). 양이온 수지대신 음이온수지를 주입하여 붕산 회석 운전하는 발전소는 노심 말기에 탈붕소 운전 후 배출하게 되어 매주마다 교체된다.

영광 3,4호기 이후 국내에서 건설되는 원전의 CVCS계통에도 3기의 탈염기가 설치되었으며, 혼

상수지가 충전된 2기는 냉각재 정화기능을 담당하고 나머지 1기에는 노심탈기 붕소제거를 위해 기능을 음이온수지가 충전되어 있다. 정화탈염기 1기는 이전주기에 리튬 포화된 혼상수지로 정화 기능을 담당하고 나머지 1기의 혼상수지는 필요할 때 초과되는 리튬을 제거한다. 3번째 탈붕소 탈염기는 노심탈기 냉각재 붕소농도 30ppm 정도에서 시작하여 붕소회석 운전을 담당하도록 설계되어 있다. 국내 영광 3,4호기형 이후에 건설되는 원전의 CVCS 탈염기에는 그림 6의 병렬형이 아니고 정화탈염기를 서로 직렬로 운전할 수 있도록 그림 7과 같이 설계되어 있다. 이러한 배열 방식에서의 정상운전중 정화탈염기는 정상운전중의 깨끗한 냉각재만 정화함으로써 높은 제염효과와 입자성 불순물의 냉각재 재유입 방지로 계통내 방사선량을 저감시킬 수 있으며, 운전중 생성되는 대부분의 리튬을 회수 할 수 있다. 홀수주기에 사용된 정화탈염기는 다음주기에 리튬제거용으로 사용하기 위하여 원자로 기동운전 기간 중에 불포화된 ^7Li 을 포화시켜 사용하게 된다.

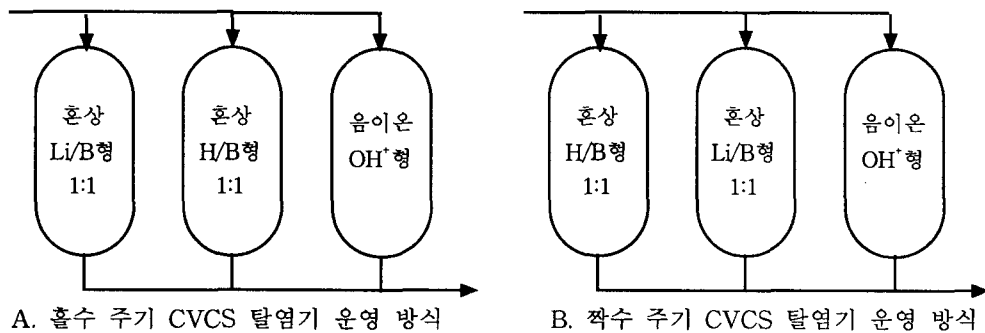


그림 6. ABB-CE형 3기 탈염기 운전 방식

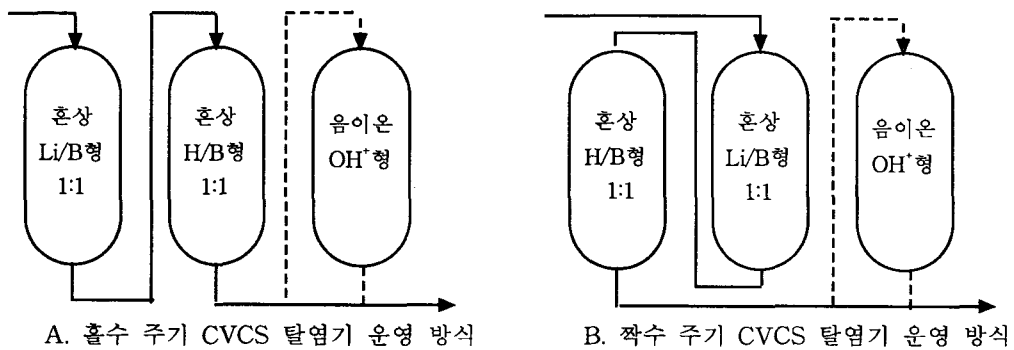


그림 7. 개선된 ABB-CE형 3기 탈염기 운전 방식

6. 결론

PWR 운전중 생성되는 ^{10}B 의 분해로 생성되는 ^7Li 을 원전 운전인자와 붕소 핵특성 자료를 이용하여 계산한 결과 결과값이 잘 일치하였다. CVCS 노심 주기에 맞추어 정화탈염기 교체주기를 개선하면 ^7Li 포화형 수지를 사용하지 않게 됨으로서 수지사용량 절감, 수지폐기물 방출량 감소 등의 경제적 이득과, 약품으로 냉각재에 주입하는 농축 $^7\text{LiOH}$ 중에 함유된 ^6Li 의 냉각재 유입을 감소시켜 삼중수소의 생성량을 줄이게 되어 PWR에서 방출되는 액체폐기물중 삼중수소의 농도를 저감시킬 수 있다. 이를 위해 PWR 원전의 정화 탈염기 운전 방식을 ^7Li 회수할 수 있는 운전주기 방안을 제시하였다.