

일체형원자로 SMART의 수화학 설계 특성

*최병선, 김주평, 조봉현, 이영진, 이두정

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 사서함 105

요 약

출력운전 동안 원자로 냉각재의 정화 없이 운전하는 SMART 원자로의 수화학 설계 요건을 정립하기 위하여 핵연료 피복관 및 계통재질의 부식을 최소화하고 부식 생성물의 방사화에 의한 방사선 준위의 상승을 억제하기 위한 수화학 운전 변수에 대한 정성적인 분석을 시도하였다. 원자로냉각재의 pH 제어, 계통을 구성하는 재질의 부식에 따른 건전성, 부식생성물의 거동 및 원자로 냉각재의 방사선 준위 측면에서 수화학 설계 요건이 적절한지의 여부를 살펴보았다. 분석 결과, 원자로냉각재의 pH 제어는 암모니아를 이용하므로 높은 pH(= 9.5 ~ 10.6)에서 운전이 가능하며, 계통재질의 부식을 최소화하며 방사선 준위의 상승을 억제할 수 있었다. 또한 SMART 증기발생기 튜브에 사용된 titanium 합금은 주어진 운전 조건하에서 Inconel-600보다 내 부식성이 매우(약 12 배) 우수하였다.

I. 서 론

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 NSSS 수화학은 계통을 구성하는 재질의 부식, 부식생성물의 노심내의 침적을 방지하고, 그리고 방사선 준위의 저감화 등에 의해 제어전략이 결정된다.

SMART는 무부산 노심을 사용하여 약 15 MPa의 압력 및 270 ~ 310 °C의 온도로 closed cycle에서 운전되며, 주요 계통의 재질은 원자로 노심의 경우 zircaloy-2이고 증기발생기의 전열관은 titanium alloy, 그리고 그 외 다른 계통 및 기기들은 내부식성이 좋은 stainless steel로 구성되어 있다[1].

출력운전 중에 CVCS를 이용하여 원자로냉각재를 정화하여 운전 중에 발생하는 부식 생성물을 제거하는 기존의 PWR과는 달리, SMART는 출력운전 동안 원자로냉각재를 정화하지 않고 최소 핵연료재장전 주기인 36개월 마다 냉각재를 정화하기 때문에 부식생성물의 생성으로 인한 재료의 부식 및 방사선 준위의 증가가 예상된다. 따라서 계통 재질의 부식을 억제하고 부식생성물의 축적으로 인한 방사선 준위의 상승을 억제할 수 있는 수화학 제어 방법이 요구되고 있다.

본 논문에서는 원자로냉각재를 정화하지 않고 운전하였을 경우에 SMART의 수화학 제어개념의 설정과 문제점에 대한 정성적인 분석을 시도하였다.

II. 원자로냉각재의 pH 제어

원자로냉각재의 pH제어는 금속 구조물의 부식 방지와 부식생성물의 열 교환 표면 침적을 감소가 주목적인데, 기존의 PWR의 원자로에서는 용액의 pH 변화가 노심의 반응도에 영향을 미친다고 보고되고 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[2].

일반적으로 철을 주성분으로 하는 탄소강이나 stainless steel은 상온에서의 pH를 10.5 ~ 12.0 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 원자로냉각재의 pH는 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 zircaloy의 부식 저항성이 약화되고 부식 속도가 급격히 증가하기 때문이다.

암모니아를 이용한 pH 조절 방법을 사용하는 SMART는 핵연료재장전 기간 동안에 원자로냉각재를 정화하여 냉각재 내에 존재하는 부식생성물과 기계적 불순물을 제거한다. 핵연료재장전 기간에 수행하는 SMART의 냉각재 정화는 냉각재 순환 펌프의 다중 기동운전으로 일차냉각재의 수력학적 교란을 일으켜 정체구역에 존재하는 부식생성물을 제거하는 특수한 방법을 사용한다. SMART의 정화설비는 기존의 상용로의 CVCS와는 달리 출력 운전시 원자로와 격리시켜 놓으며, 핵연료재장전 기간 동안에 원자로 상부에 위치한 배관에 연결하여 원자로냉각재를 정화한다[1].

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(그림 1).

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 원자로냉각재내의 암모니아 농도에 따른 수소농도의 의존성은 그림 2에 나타낸 바와 같다[3].



III. 계통재질의 건전성

SMART의 계통을 구성하고 있는 재질을 살펴보면, 전술한 바와 같이 원자로 노심은 zircaloy-2 이고 증기발생기의 전열관은 titanium alloy, 그리고 그 외 다른 계통 및 기기들은 내부식성의 stainless steel로 구성되어 있다. SMART의 일차계통은 항상 고온, 고압의 일차냉각재와 접하기 때문에 이와 같은 일차냉각재 계통의 구성 재질의 부식 및 용해에 의하여 일차냉각재로의 부식생성물이 유입된다.

가압경수로의 경우, 노심에 침적되어 방사화되는 물질인 Ni-ferrite의 용해도는 pH가 7.4가 되면 침전되지 않기 때문에, 노심에 침적되는 양과 방사화되는 양이 최소로 될 수 있음이 밝혀졌다[2]. 그러나 이렇게 높은 pH 운전을 위해서는 리튬 농도의 증가를 수반하며, 이는 zircaloy의 부식을 촉진시키고, 증기발생기 튜브 재질인 Inconel-600의 일차계통수 응력부식균열을 유발할 수 있기 때문에 대부분의 발전소는 고 pH로의 전환을 유보하고 있다. 원자로냉각재의 pH제어는 금속 구조물의 부식 방지와 부식생성물의 열 교환 표면침적을 감소가 주목적인데, 기존의 PWR의 원자로에서는 용액의 pH 변화가 노심의 반응도에 영향을 미친다고 알려져 있다.

SMART의 계통 재질 중 기존의 PWR과 가장 큰 차이는 증기발생기 전열관의 형태와 재질이다. PWR은 증기발생기 전열관이 U 튜브 형태로 Inconel-600을 사용하나, 일체형원자로는 titanium 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 재질로 사용되는 titanium 합금은 국부부식에 강하며 금속 표면에서 식(2)와 같이 물과 반응하여 내부식성이 우수한 TiO₂ 산화막을 형성한다.



pH=10인 탈염수를 300 – 330 °C의 온도 조건하에서 실험한 titanium 합금의 부식속도는 (3)식과 같으며, τ 는 금속과 냉각수의 접촉시간을 나타낸다.

$$\log K = -1.13 - 0.65 \log \tau, \text{ g/m}^2\text{hr} \quad (3)$$

titanium 합금의 부식생성물 방출속도는 그림 3에 나타난 바와 같이 $3 \times 10^{-5} \text{ g/m}^2\text{hr}$ 로 매우 작으며 그 속도식은 식(4)와 같다.

$$\log K_B = -4.35 - 0.57 \log \tau, \text{ g/m}^2\text{hr} \quad (4)$$

Titanium 합금의 부식생성물 방출속도는 내부식성의 steel과는 달리 pH에 의존하지 않으며 이러한 속도식을 이용하여 원자로 수명기간동안 titanium 합금의 부식생성물의 축적량과 최소 핵연료재장전 주기인 36개월 동안의 부식생성물의 방출량을 계산하여 보면, 약 0.78 g/m^2 정도로 무시할 만하며, 부식에 의한 titanium의 합금의 손상정도는 $1 \mu\text{m}$ 이하(약 30년 기준)로 보고되고 있다[4].

Lesurf 등은 BWR 원자로에서 암모니아를 주입하여 산소발생 및 부식을 억제하기 위한 실험에서 약 3,120시간 동안 Inconel-600의 내부식성을 조사한 결과 $4 \times 10^{-4} \text{ g/m}^2\text{hr}$ 의 부식속도를 얻었다. 만약 이러한 부식생성물의 냉각재로의 방출속도를 부식속도의 90%로 가정하면, 최소 핵연료재장전 주기인 36개월 동안 운전하였을 때 약 9.36 g/m^2 의 Inconel-600 부식생성물이 냉각재로 방출되었으며, 이는 최소 핵연료재장전주기 운전 기간(26,000 시간) 동안 금속의 부식층의 두께는 $1.6 \mu\text{m}$ 를 초과하지 않는다고 보고 하였다[5]. 그러나 높은 Ni 함량의 Inconel 은 부식생성물의 방사화로 인한 방사선 준위를 상승시키는 주 원인이 되고 있다.

그림 3에 알 수 있듯이 titanium 합금의 부식생성물 방출속도는 Inconel-600에 비하여 약 12배, 내부식성 stainless steel의 그것에 비하여 약 1000배 정도 우수함을 알 수 있다. 이는 titanium 합금을 채택한 SMART의 증기발생기의 부식저항성이 우수하다는 사실을 말해주고 있다.

그림 3에서 보여주는 바와 같이, 초기 노심 핵연료 장전이 끝나고 기동운전 직후에 계통 재질의 표면에서 부식 생성물의 생성속도가 급격히 증가하므로 초기노심 운전에서 부식생성물의 발생이 가장 많이 발생하기 때문에 방사선 준위 또한 가장 높다고 볼 수 있다. 따라서 이러한 조건하에서 운전되는 SMART는 반감기가 짧은 핵종의 경우는 최초 운전 기간동안 최대 방사능을 가지게 되며, 반감기가 긴 핵종의 경우는 마지막 재가동 운전기간이 끝나는 즉, 핵연료 재장전 직전이 최대의 방사능을 가지게 된다. 다시 말하면, 단반감기 핵종의 경우, 최초 운전 기간동안 포화상태의 방사능에 비해, 이후 재가동 운전기간의 포화된 방사능이 약간씩 줄어드는데 이유는 운전을 계속하는 동안 핵분열을 일으키는 우라늄의 양이 조금씩 줄어들어 핵분열 생성물의 생성되는 비율이 다소 줄어들기 때문이다.

수화학 관점에서 볼 때, 암모니아를 이용하여 높은 pH를 유지하고 증기발생기 튜브를 titanium 합금과 같은 내부식성이 매우 우수한 재질을 사용함으로써 최소 핵연료재장전 주기인 36개월 동안

원자로냉각재를 정화하지 않고서도 계통재질의 건전성과 부식생성물의 생성을 억제할 수 있을 것으로 판단된다.

향후 SMART 수화학 설계에서 고려해야 할 요소중의 하나는 ALARA 개념의 적용이다. 즉, 핵연료 파손에 따른 부식생성물의 급격한 증가 및 방사선 준위의 상승에 따른 작업종사자에 대한 피폭이 ICRP 권고치를 만족하는지에 대한 검토가 이루어져야 한다

IV. 결 론

최소 핵연료재장전 주기인 36개월 동안 원자로 냉각재를 정화하지 않고 운전하는 SMART의 최적의 수화학 조건을 확립하기 위하여, 각 수화학 운전 변수들에 대한 정성적인 분석을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1). 원자로냉각재의 pH를 9.5 ~ 10.6으로 유지하기 위해서는 pH 제어제인 암모니아 농도는 10 ~ 30 ppm, 그리고 수소농도는 30~50 cc(STP)/kg을 유지하여야 한다.

2). SMART 증기발생기의 titanium 합금의 부식저항성은 Inconel 합금의 그것에 비해 약 12배 우수하였다.

3). 핵연료 파손에 따른 부식생성물의 급격한 증가 및 방사선 준위의 상승에 따른 작업종사자에 대한 피폭 정도에 대한 정량적인 평가가 수행되어야 하며, 이를 고려한 SMART의 수화학 설계가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

References

1. KAERI/RR-1722/96, “중소형 일체형원자로 개발-중소형 일체형 계통설계 개발”, June 1997.
2. EPRI TR-105714s, “PWR Primary Water Chemistry Guidelines”, Revision 3” November 1986.
3. “The Influence of Power Reactor Water Chemistry on Fuel Cladding Reliability”, The Proceedings of the International Meeting of the IAEA experts, June 1983.
4. V.V. Gersimov, “Corrosion of Reactor Materials”, Moscow, Atomizdat, 1980.
5. Lesurf L.E. et al, “Use of Ammonia to Suppress Oxygen Production and Corrosion in BWR” Corrosion, Vol. 223, No 3, 1969.

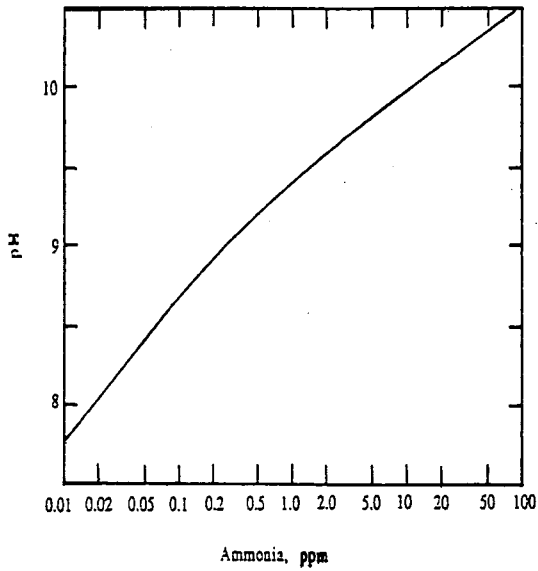


Fig. 1. pH of Pure Ammonia Solutions at 25 °C

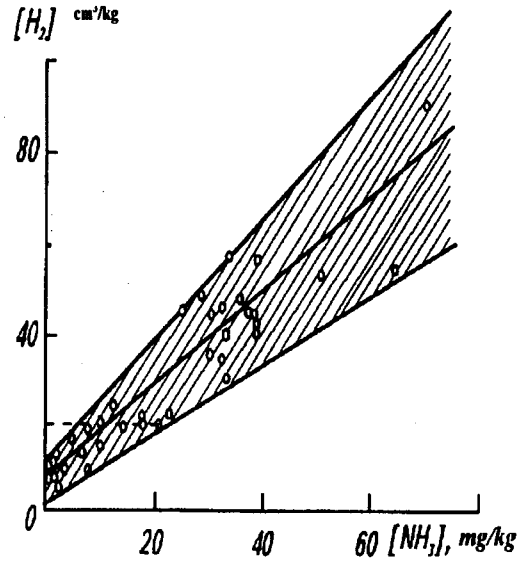


Fig. 2. Dependency of hydrogen concentration on ammonia content in primary coolant.

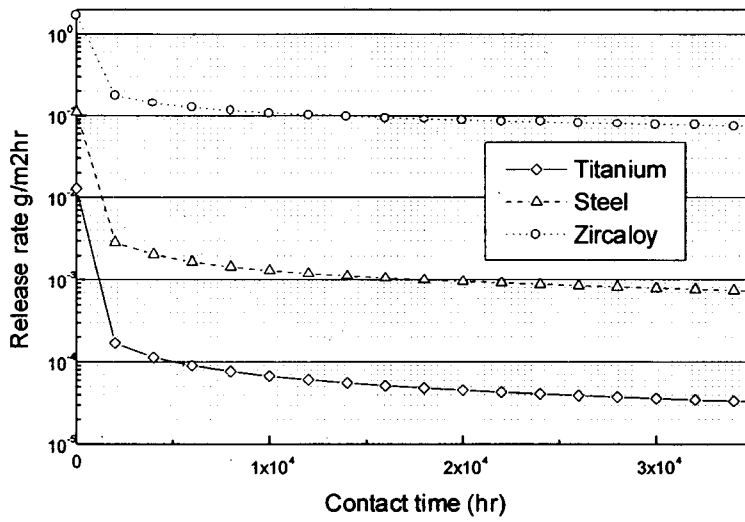


Fig. 3. Corrosion Product Release Rate vs Contact Time