

방사능 누적 저감을 위한 원자로 수질관리

이용우 · 김홍태

한국에너지 연구소 원자력 안전센터

요 약

원자로 냉각재에서의 방사능 누적 저감을 위한 수질 관리 개선 방안으로 현재의 coordinated lithium-boron 운전 방식을 elevated lithium 방식으로 전환시켜 냉각재의 pH를 높게 유지시키는 기법에 대해 검토하였다.

국내 PWR 원전에서의 pH와 원자로 냉각재내의 방사능 누적 관계를 분석하였으며 그 결과, 고 pH 운전이 현재의 pH 운전 방법보다는 방사능 누적 저감에 유리하다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 냉각재중의 부식생성물의 구성이 magnetite 보다는 nickel ferrite 쪽이 지배적인 비중을 차지하고 있음을 보여주는 것이며, 고 pH 운전 범위는 pH 7.0-7.4가 적합한 것으로 나타났다.

I. 서 론

가압경수로형 원전에서의 작업 종사자 피폭량의 계속적인 증가에 대하여 ALARA 견지에서의 대책으로 방사선 피폭 저감을 위한 방안의 필요성이 강조되고 있다 [1]. 국내 PWR 원전의 경우에도 운전 연수의 증가와 함께 작업 종사자들에 대한 방사선 피폭은 증가 일로에 있는 것으로 나타나고 있다 [2]. 일례로, 운전 경험이 10년에 이르고 있는 고리 1호기에서의 피폭량은 연간 60 man-rem 정도의 증가를 보이고 있어 88년도까지 800 man-rem에 이르고 있으며 이 추세는 특별한 관심과 방호 대책을 적용시키지 않는 한은 앞으로도 계속 될 전망이다.

최근 EPRI 등을 중심으로 연구되고 있는 방사능 누적과 그에 따른 피폭량을 줄이기 위한 방안을 요약 열거하면 (1) 코발트 함유 재질의 사용 억제 (2) 정화 계통의 성능개선 (3) 검사 횟수를 줄일 수 있는 설계 개선 (4) 차폐 및 로보트 기술 개발 (5) 제염기술 개발 (6) 고 pH 운전 등이다.

특히, 최근 스웨덴의 Ringhals 원전을 비롯한

일부 PWR 원전에서 수질 관리 방법을 고 pH로 전환시킴으로써 방사능 누적을 줄일 수 있었다는 보고가 있는 이래 새로운 수질 관리 방식인 고 pH 운전에 대한 관심이 고조되고 있다. 그러므로, 본 연구는 이제까지의 국내 PWR 원전에서의 수질 관리 방식에 따른 방사능 누적 추이를 분석하고 아울러 고 pH 운전 방식으로 전환에 의한 방사능 누적 저감 및 피폭량 저감 가능성을 제시하고자 한다.

II. 방사능 누적과 원자로 수질 관리

PWR 원전에서의 주요 피폭원에 대한 분석결과, 원자로 1차 계통에서 생성된 부식생성물의 방사화에 의한 것이 전체의 85%를 차지하고 있으며 [3], 특히 Co-60, Co-58 및 Cr-51이 가장 큰 비중을 차지하고 있는 것으로 나타났다 [4-6], 이러한 경향은 그림 1에서 보는 것과 같이 국내 원전에서 측정된 결과 [7]로도 알 수 있다. 이와같은 방사성 부식생성물은 원자로 1차 냉각재 계통 표면적의 70% 이상을 차지하고 있는 증기발생기 세관

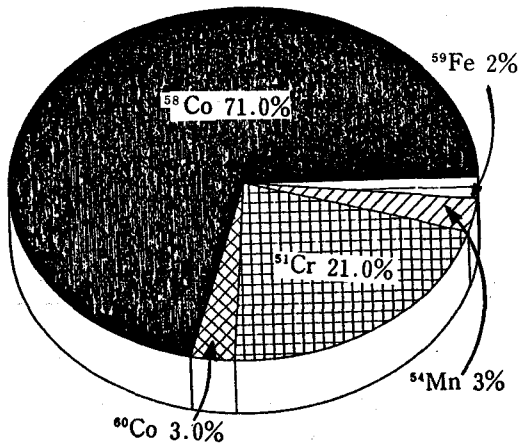


Fig.1. Composition of radioactive CRUD of steam generator channel head (KORI-3, after 2nd fuel cycle).

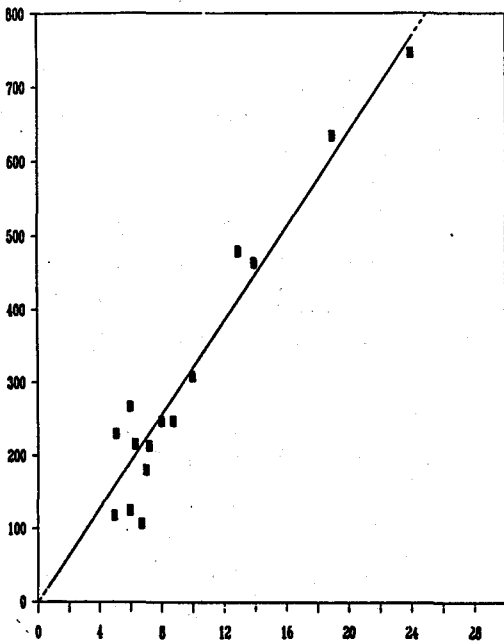


Fig.2. Annual dose per plant versus steam generator channel head exposure rate.

재질인 Inconel-600 으로부터 생성되는 것이 주류를 이루고 있으며, 기타 Stainless Steel, Stellite

및 노심 구조물에서 발생하고 있다 [8].

Inconel-600 의 경우, 부식에 의해 생성된 Nickel-58 및 Nickel-60 은 원자로 냉각재를 따라 이동하여 노심을 통과하면서 핵연료 피복재에 부착, 방사화되어 Cobalt-58 과 Cobalt-60 으로 변환되고, 다시 이동을 계속하여 증기발생기 등 1 차계 통내에 누적된다. 특히, 증기발생기 수실의 선량률은 1 차 계통에서의 방사능 누적의 지표가 되며 관막음 작업등을 통해 피폭의 증가요인으로 작용하게 된다[9]. 가령 국내 PWR 원전에서의 연간 피폭량과 증기발생기 수실에서 측정된 선량률을 비교한 그림 2 에서 보는 것과 같이 수실의 선량률이 1 R/hr 증가함에 따라 집단선량이 약 30 man-rem 증가하고 있다. 그러므로, 증기발생기 수실에서의 방사능 누적과 작업 종사자들에 대한 피폭량간에는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

이런 연유로, 근래에는 증기발생기 수실의 방사능 누적을 감소시킴으로써 피폭량을 줄이려는 시도가 활발히 수행되고 있으며, 그 방법은 운전중의 Chemistry Parameter 인 Lithium 농도를 기존의 Coordinated Lithium-Boron 방식에서 Elevated Lithium 방식으로 전환시킴으로써 고 pH 를 유지시키는 것이다[10-13].

이와 같은 수질 관리 방식의 원리는 이제까지 원자로 1 차 냉각재계통의 부식생성물의 화학적 조성을 Magnetite(Fe₃O₄)로 간주하여, 그 용해도가 가장 낮은 pH 6.9 를 기준으로 채택하였으나 [14], 최근의 연구결과 주된 부식생성물의 조성의 Nickel Ferrite(Ni_x Fe_{3-x} O₄, x = 0.3 - 0.9)임을 확인하였으며 [15, 16], 이에 따라 Nickel Ferrite 의 용해도[17, 18]가 가장 낮은 pH 7.2 ± 0.2 로 상향조정하는데 있다.

III. pH 와 CRUD 의 침적관계

핵연료 피복재 표면에 침적되는 부식생성물의 양은 Solomon 의 1 차 방정식으로 예측될 수 있다 [19].

$$dW/dt = X [C - C_s (\bar{T}_w)] + Y C_p - Z W \dots\dots\dots(1)$$

여기서 W : 침적량 (g/m²)

C : 냉각재중의 수용성 부식생성물의 농도 (g/m³)

C_p : 냉각재중의 입자농도 (g/m³)

C_s(\bar{T}_w) : 핵연료피복재 표면평균온도에서의 부식생성물의 용해도(g/m³)

C_s(\bar{T}_c) : 평균 냉각재온도에서의 부식생성물의 용해도 (g/m³)

X : 수용성 부식생성물의 침전/용해속도 (m/sec)

Y : 침전속도 (m/sec)

Z : Erosion Rate 상수 (1/sec) 이다.

냉각재중의 부식생성물의 농도(C)는 평균냉각재온도(300°C)에서의 용해도와 같은 것으로 보면, 냉각재중의 부식생성물의 농도가 핵연료 피복재온도에서의 용해도를 초과할 때 즉, C_s(\bar{T}_c) > C_s(\bar{T}_w)일때, 연료봉 표면 CRUD의 량은 침전에 의해 증가하게 된다.

PWR 원전에서의 냉각재조건하에서의 부식생성물의 용해도에 대한 연구결과 [20]는 최적 pH (pH 300)보다 낮은 범위에서 부식생성물의 용해도는 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보이고 있어서 침적량의 증가가 예상되고 있다.

식(1)을 이용하여 부식생성물의 용해도가 온도 변화에 따라 변화하지 않는 최적 pH값, 즉 (dC_s/dT)₃₀₀ = 0, 을 만족하는 값을 계산하면 Magnetite를 기준으로한 최적 pH는 6.8, Nickel Ferrite를 기준으로 7.4를 얻는데 [21-23], 이는 앞의 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 그러므로, 핵연료 피복재 표면에서 침적되는 CRUD의 량은 냉각수의 pH가 이 최적 pH 값보다 낮을수록 증가할 것으로 예상된다.

따라서, 식(1)로부터

$$\frac{dW}{dt} \propto X [C_s(\bar{T}_c) - C_s(\bar{T}_w)] \approx -X \left(\frac{dC_s}{dT}\right)_{300} \Delta T \dots\dots\dots(2)$$

을 얻게 되며 (dC_s / dT)는 pH의 함수이므로 다음과 같은 침적량과 pH 간의 비례식이 성립된다.

$$\frac{dW}{dt} \propto (pH_{300} - pH_{300}) \dots\dots\dots(3)$$

pH₃₀₀ : 최적 pH 값

pH₃₀₀ : 운전 pH 값

IV. 수질 데이터의 분석 방법

국내 PWR 원전에서의 pH 값은 25°C를 기준으로 측정되고 있어서 식(3)에 의한 pH 값으로 직접 적용시키기는 불가능하므로 Lithium과 Boron 농도를 참고로 하여 300°C에서의 pH 값을 구하였다. 이때 붕산(Boric Acid)의 전리에 의해 생성되는 B(OH)⁻⁴, B₂(OH)⁻⁷, B₃(OH)⁻¹⁰ 및 B₄(OH)⁻¹⁴에 대한 이온화 상수는 Cohen의 값[24]을 사용하였으며 장기간에 걸친 영향의 지표로서 핵연료주기 기간에 걸친 평균 pH 값을 다음과 같이 산출하였다.

$$pH_{300} = \frac{\sum \Delta t_i \cdot pH_{300i}}{t} \dots\dots\dots(4)$$

평균 pH 값 이외에 지표로 사용할 수 있는 양으로는 최적 pH(pH₃₀₀)보다 낮게 유지되었던 기간을 전체 운전시간에 대한 비율로 나타낸 Bad Chemistry 지수(B)와 운전 pH(pH₃₀₀)가 최적 pH보다 낮게 유지된 기간과 그 크기를 전체 운전시간에 대한 비율로 나타낸 CRUD 침전계수(P)가 있다. 즉

$$B = \frac{\sum \Delta t_i \times 100}{t}$$

$$P = \frac{\sum \Delta t_i (pH_{300} - pH_{300})}{t}$$

여기서 t : 총 운전시간(정상운전)

B : % Bad Chemistry

Δt_i : pH₃₀₀ < pH₃₀₀ 동안의 운전시간이다.

V. 결과 및 고찰

본 연구의 대상이 되었던 수질관리 데이터는 고리-1(1-9 주기), 고리-2(1-5 주기), 고리-3(1-3 주기), 고리-4(1-2 주기), 영광-1(1-2 주기) 및 영광-2 호기(1-2 주기)의 수질관리 기록을 이용하였으

Table 1. Chemistry and dose rate date.

Plant	Cycle	pH ₃₀₀	침전계수(P)		Bad Chemistry(B)		S/G Channel Head Dose Rate(R/hr)
			pH<6.9	pH<7.4	pH<6.9	pH<7.4	
KORI - 1	1	6.85	11.74	95	58.9	N/A *	
	2	7.01	4.97	38	35.6	12-14	
	3	6.99	2.97	41.3	43.3	20	
	4	6.99	2.5	40.7	39.6	15-18	
	5	6.9	4.28	50.4	69.1	14	
	6	6.91	3.85	48.7	55.9	23-25	
	7	6.85	6.1	54.8	73	18-20	
	8	6.86	6.36	54.5	63.9	12-14	
	9	7.02	0.51	38.2	7	13-14	
KORI - 2	1	7.0	0.7	39.9	19.3	5 - 7	
	2	6.95	3.1	45.4	37.2	6 - 7.5	
	3	6.87	4.92	52.9	59.7	8	
	4	6.84	6.59	56.2	85	8.5- 9	
	5	6.89	5.78	51.1	54.6	11 - 15	
KORI - 3	1	NA **	-	-	-	5	
	2	6.91	2.57	48.6	38.1	6 - 6.3	
	3	7.0	0.73	39.8	8.5	6.2-7.2	
KORI - 4	1	6.84	6.9	55.7	72.4	9.5-12	
	2	7.0	1.29	40.1	17.4	9 - 10	
YGN- 1	1	6.98	0.93	42.4	19.4	5 - 7	
	2	7.0	0.88	40.1	20	6 - 7	
YGN- 2	1	6.82	9.88	57.9	69	5.5-6.5	
	2	6.97	1.41	42.7	28.4	4.5-5.5	

* NM : Not Measured
 ** NA : Not Available

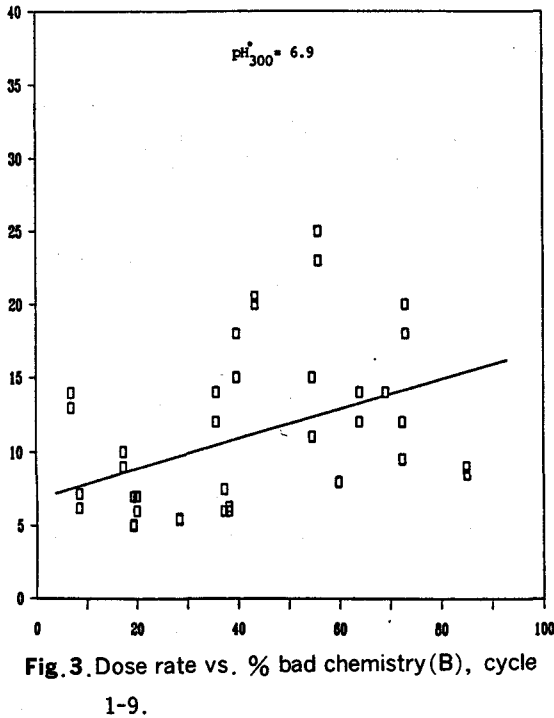


Fig. 3. Dose rate vs. % bad chemistry (B), cycle 1-9.

6.9를 채택하여 Bad Chemistry 지수를 구했으며, CRUD 침전계수는 pH 6.9 와 7.4 모두를 기준으로 구하였다.

계산 결과 얻는 지표와 증기발생기 수실에서의 선량률 값을 표 1에 보였으며 최적 pH는 6.9를 기준으로 계산된 Bad Chemistry 지수와 증기발생기 수실에서의 선량률과의 관계를 Best-fit 방법으로 그림 3에 나타내었다.

그림 3을 보면 Bad Chemistry 값의 증가와 함께 증기발생기 수실에서의 선량률은 증가하는 경향을 알 수 있다. 데이터의 분산은 PWR 원전에서의 방사능 누적에 미치는 인자들(운전 이력, 재질 구성분포, 운전시간, shutdown chemistry 방법) [25-29]이 복합적으로 작용하기 때문인 것으로 판단된다.

그림 4와 5는 최적 pH 값을 6.9와 7.4로 하였을 때의 침전계수(P)와 증기발생기 수실에서의 선량률 관계를 보여주고 있다. 이와 같은 결과는 고리 3호기 냉각재의 pH와 부식생성물의 방사능 농도의 변화를 도시한 그림 6에서 더욱 분명히 나타나고 있다.

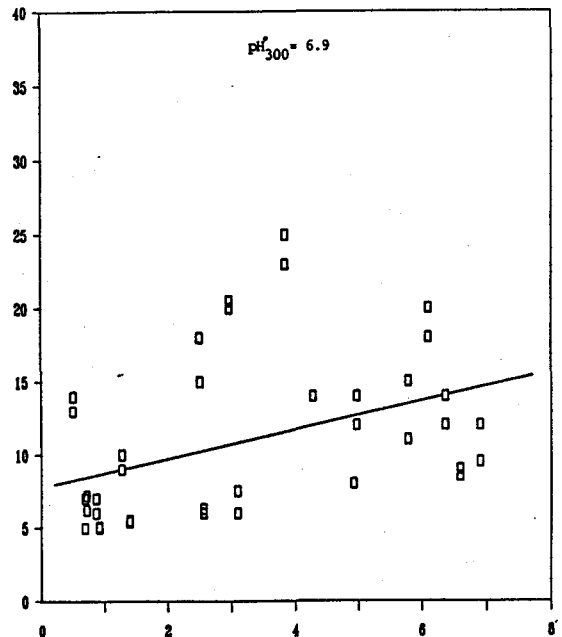


Fig. 4. Dose rate vs. precipitation index (P), cycle 1-9.

며, 최적 pH 값은 국내 PWR 원전에서 이제까지 사용하고 있는 Coordinated Li-B 방식에 의해 pH

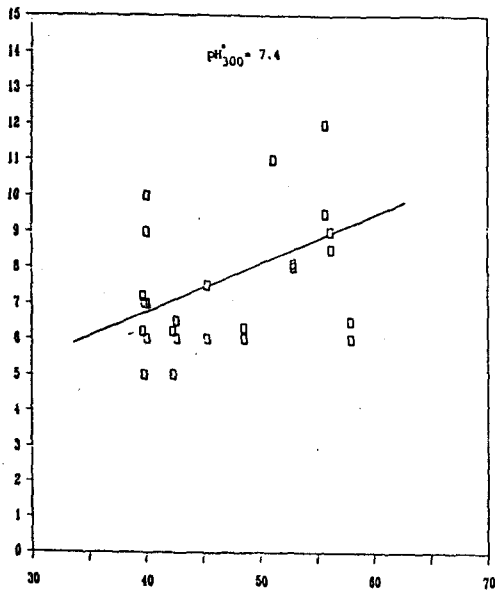


Fig. 5. Dose rate vs. precipitation index(P), (KORI-2, 3, 4 & YGN-1, 2 Cycle 1-5).

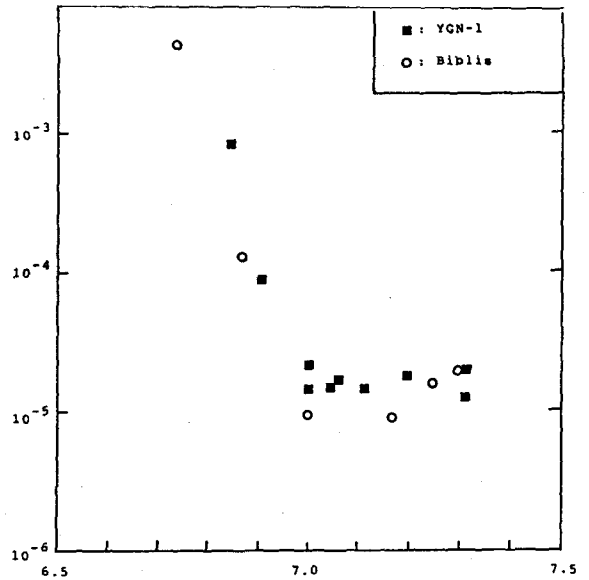


Fig. 7. Dose rate vs. average pH value. (Kori -2, Kori-3, Kori-4, YGN-1, YGN-2 & other W PWRs).

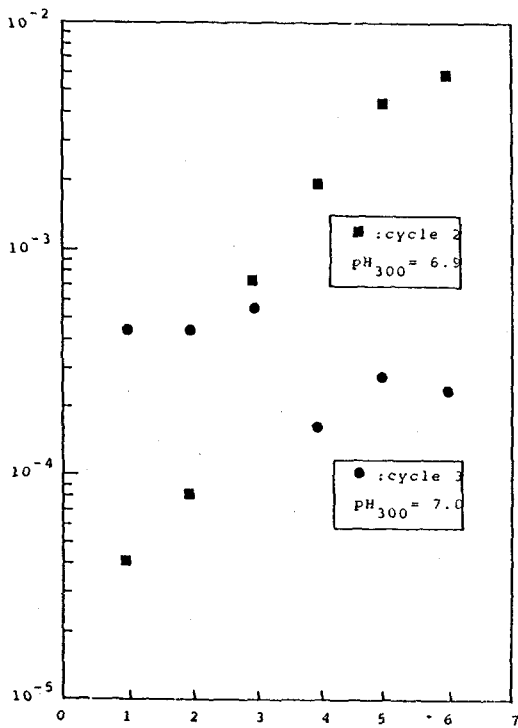


Fig. 6. Effect of pH on Co-58 activity concentration at Kori-3 RCS. (Deminerlizer flow = 24 m³/hr, DF 10).

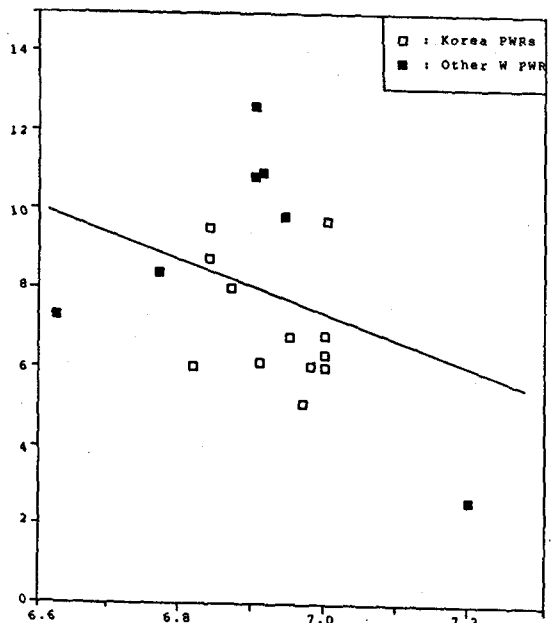


Fig. 8. Effect of pH on Co-58 activity build-up at Biblis and YGN-1 PWRs.

그림 7은 평균 pH 값과 증기발생기 수질의 선량을 관계를 보여주고 있으나, 국내 PWR 원전에서

운전하였던 pH 범위의 제한으로 인해 고 pH와 저 pH 값은 외국의 Westinghouse PWR 원전에서의 값 [20]을 함께 도시하였다. 이 결과에서도 pH 값의 증가와 함께 선량률의 감소 경향이 나타나고 있다.

한편, pH에 따른 영광 1호기 및 Biblis 원자로 냉각재중의 Co-58의 방사능 농도 변화를 보인 그림 8을 보면 Co-58의 농도가 저 pH에서는 pH 증가와 함께 급격히 감소하다가 pH 7.0 - 7.4 사이에서 최소준위를 형성하고 있다.

이러한 결과로 미루어 볼 때 고 pH 운전에 의한 증기발생기 수실에서의 방사능 누적(선량률) 감소에 의한 피폭량 감소는 충분히 인식할 수는 있으나, 국내의 경우 계획적인 고 pH 운전경험이 없으므로 피폭량 감소를 정량화 할 수는 없었다. 다만, Jones 및 Nordmann [30, 31]은 이로 인한 피폭 감축 효과가 40% 정도인 것으로 밝히고 있다.

이제까지의 분석결과에서의와 같이 pH 6.9 보다는 pH 7.0 이상의 고 pH 운전방법이 방사능 누적 저감에 유리한 것으로 나타난 것은 국내 PWR 원전에서의 부식생성물의 조성이 Magnetite 보다는 Nickel Ferrite가 지배적인 것으로 추측할 수 있으며, 최저 pH 값은 경험 자료와 이론적 근거로부터 7.0 - 7.4의 범위가 유효할 것으로 판단되지만, 각 발전소별 최적 pH를 구하기 위해서는 원자로 냉각재중의 부식생성물에 대한 화학적 조성의 규명 연구가 뒷받침 되어야 할 것이다.

VI. 결 론

기존의 pH 운전 방식에서 고-pH 운전 방식으로의 전환에 의한 국내 PWR 원전에서의 방사능 누적 저감 가능성을 분석하였다.

그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 원자로 1차 냉각재계의 방사능 누적을 대표하는 증기발생기 수실에서의 선량률은 각 발전소의 운전 이력, 운전 연수 및 수질관리 이력에 따라 차이가 있었다.
2. 피폭량과 증기발생기 수실에서의 선량률간에는 정 상관 관계가 있다.

3. 고 pH 운전 방식은 핵연료 표면에 부착되어 방사화되는 연료봉 CRUD의 량을 줄임으로써 궁극적으로는 방사능 누적을 줄일 수 있는 방법으로 평가되며, 고 pH 운전 범위는 300°C를 기준으로 7.0 - 7.4가 적절하다.
4. 국내 PWR 원자로 냉각재중의 부식생성물에 대한 화학적 조성은 Magnetite 보다는 Nickel Ferrite의 비율이 지배적인 것으로 판단되나, 정확한 화학조성 규명을 위한 연구가 뒷받침 되어야 할 것이다.

참고문헌

1. R.A. Shaw, "Recent progress in LWR radiation field control", *BNES water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 4*, Vol.1, 49-55(1986).
2. 1987년도 원자력 발전소 방사선 관리 년보, 한국전력공사(1988).
3. IAEA technical Doc. 724, *Safety Aspects of Water Chemistry in LWRs*, IAEA, Vienna(1987).
4. M.E. Crotzer, "Measurement of radionuclide surface activities in a PWR", *Trans. Am. Nucl. Soc.*, 30, 603-604(1978).
5. J.H. Hicks, "Recent concerns with reactor coolant chemistry technology in PWRs", *Nucl. Tech.*, 29, 146-152(1976).
6. H. Ocken, "Reducing the cobalt inventory in LWRs", *ibid*, 68, 18-28(1985).
7. 임승재, "일차계통 High pH 운전", 제 1회 원전화학분야 주제발표집, 57-79, 한국전력공사(1988).
8. R. Riess, "Current status of PWR primary coolant chemistry", *BNES Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 4*, Vol.1, 1-5(1986).
9. C.A. Bergmann, "Exposure rate and dose trends in Westinghouse designed plants and techniques to reduce them", JAIF Int. Conf.

- on Water Chemistry in NPPs, 152-157(1988).
10. D.R.Woodwark, "In-reactor loop studies of activity transport", *ibid.*, 379-385(1988).
 11. G.C.W.Comley, "Coolant chemistry studies at the Belgium PWRs", *ibid.*, 661-669(1988).
 12. H.Takiguchi, "Radiation build-up control by high-pH chemistry in the Tsuruga-2 primary coolant system", *ibid.*, 168-174(1988).
 13. K.Gott, "The build-up of radioactive corrosion products in Ringhals 4 and its relationship to primary system coolant chemistry", *BNES Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems 4*, Vol.1, 15-20(1986).
 14. P.Cohen, "Water coolant technology of power reactors", *Am.Nucl. Soc.* Vol, 232-243(1980).
 15. Y.L.Sandler, "Structure of PWR primary corrosion products", *Corrosion-NACE*, 35, No.5, 205-208(1979).
 16. J.Roesmer, "An assessment of the composition of PWR coolant near the operating temperature", JAIF Int. Conf. on Water Chemistry in NPPs, 462-467(1988).
 17. P.R.Tremaine, "The solubility of magnetite and the hydrolysis and oxidation of ferrous ion in water 300°C" *J. of Solution Chemistry*, 9, No.6, 415-442(1980).
 18. I.Lambert, "Influence of hydrogen pressure on the solubility of magnetite in aqueous solutions", *BNES Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems* 101-112(1978).
 19. Y.Solomon, "An overview of water chemistry for pressurized water nuclear reactors", *BNES Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems* 101-112(1978).
 20. M.V.Polley, "A correlation between operation of primary coolants at low pH with steam generator channel head dose rates in Wastinghouse PWRs", *Nucl. Tech.*, 71, 557-567(1985).
 21. Y.L.Sandler, "The solubility of nonstoichiometric nickel ferrite in high temperature aqueous solution", *Nucl. Sci. Eng.*, 64, 866-874(1977).
 22. F.H.Sweeton, "The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures", *J. of Chemical Thermodynamics*, 2(1970).
 23. D.D.Macdonald, *The Thermodynamics of Metal-Water Systems at Elevated Temperatures*, AECL-4137, 4139(1972).
 24. P.Cohen, "The chemistry of water and solution at high temperatures for application to corrosion in power systems", ADERP-EDF Seminar, Ermenoville(1972).
 25. C.A.Bergmann, *Coolant Chemistry Effects on Radioactivity at Two PWR Plants*, EPRI-NP-3463(1984).
 26. C.W.Vernon, *Steam Generator Dose Rates on Wastinghouse PWRs*, EPRI-NP-2453(1982).
 27. J.Kormuth, *Effects of Cold Shutdown Chemistry on PWR Radiation control*, EPRI-NP-3245(1983).
 28. D.E.Durkosh, *PWR Radiation Fields Through 1982*, EPRI-NP-3432(1984).
 29. W.N.Bishop, *Variables Influencing Radiation Fields at Four PWRs*, EPRI-NP-4251(1985).
 30. N.Jones, Private Communication, Wastinghouse Nuclear Instruments Div.,

- (1988).
31. F.Nordmann, Private Communication, Electricite de France-Groupe des Laboratoires(1988).

A Technique for Reactor Water Chemistry to Reduce Radioactivity Build up

Yong Woo Lee and Hong Tae Kim

Nuclear Safety Center, KAERI

ABSTRACT

An improved water chemistry technique was studied to reduce radioactivity build-up in reactor coolant system. The technique is converging the current coordinated lithium-boron chemistry regime to the elevated lithium chemistry regime in order to maintain high pH. Correlations between reactor coolant pH and radioactivity build-up were analyzed by using pH data from domestic PWRs. Consequently, it was founded that high pH chemistry was moer effective for radioactivity build-up reduction than current chemistry regime. This fact had revealed that much portion of reactor coolant corrosion products were nickel ferrite rather than magnetite, and that pH value ranging 7.0-7.4 was appropriate for high-pH chemistry operation.