

중수로 수화학 운전평가

백승우, 안도희, 이한수, 정홍석
한국원자력연구소

손순환, 정양근
전력연구원

요 약

원자력발전소에서는 수질관리를 위하여 여러가지 화학적 매개변수들의 운전범위를 지정하여 관리하고 있다. 특히, 중수를 냉각재와 감속재로 사용하는 중수로의 경우에 일차계통에서는 pHA, 전도도, 리튬농도를 중요한 매개변수로 활용하여 관리하고 있다. 본고에서는 중수로의 화학조절지침을 작성하는데 고려되는 매개변수들 사이의 이론적인 상관관계를 검토하고 이러한 이론적인 배경에 기초하여 월성 1호기의 운전자료를 분석한 결과, 운전변수들이 대체적으로 운전범위내에서 잘 유지되고 있음을 알 수 있었다.

1. 서론

원전의 현장에서는 수질관리와 관련된 연구결과를 기반으로 화학관리 지침을 지정하여 관리하고 있으며, 이러한 운전지침에 따른 각 발전소의 운전결과를 검토하는 것은 원전 운전의 안정성 향상과 발생 가능성이 있는 문제점 해결을 위해 반드시 수행되어야 할 과정이라 할 수 있다.

중수로 일차계통의 화학관리에 있어서 냉각수의 pHA, 전도도, 리튬농도를 주요한 운전매개변수로 관리하고 있다. 이러한 매개변수는 각각 유지되어야 하는 상한과 하한의 운전범위를 가지고 있으며 서로간에 상관관계가 존재한다. 각 매개변수가 주어진 운전범위내에서 유지될지라도, 이들 매개변수들 사이의 상관관계를 검토하면 수화학 조절결과를 분석할 수 있으며 새로운 개선방향을 예측하는 판단자료로 활용될 수도 있다.

따라서 중수로의 수질관리에 적용되는 매개변수의 정의 및 이론적인 상관관계를 검토하고 월성 1호기의 실제 운전자료를 분석하여 월성 1호기의 수질관리결과를 검토하고자 한다.

2. 이론적 배경

중수로의 수질관리지침에서 지정하여 관리되고 있는 운전 매개변수 특히 pHA, 전도도 및 pH 조절제로 첨가되는 리튬농도의 정의와 그들간의 상관관계를 검토하였다.

2.1 pH, pHA, pD의 관계

경수의 산도/염기도를 나타내는 방법으로 pH를 들 수 있으며 중수의 산도/염기도는 pD로 나타내고 있다. 그런데 경수로 보정된 pH meter를 사용해서 측정된 중수의 산도/염기도의 값은 “겉보기 pH”라 부르며 “pHA”로 표시하고 있으며, 중수로 수화학에서는 이 값을 지정하여 관리하고 있다[1].

pH는 25°C에서 순수중 물분자가 해리하여 발생된 H⁺이온의 농도(mol/L)에 기초하여 다음과 같이 정의된다.

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = \log_{10} \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad \text{또는} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

중수소는 수소의 동위원소이며, 중수(D_2O)에서도 경수(H_2O)와 같이 D_2O 분자가 OD^- 와 D^+ 이온으로 해리한다. 일반적으로 중수의 해리도는 경수의 해리도보다 낮은 것으로 알려져 있으며, 이러한 원인은 중수용액의 산도/염기도와 전도도의 측정에 영향을 미치게 된다[2].

25°C에서 중수의 $K_{\text{D}_2\text{O}}$ 는 $1.119 \times 10^{-15} \text{ mol}^2/\text{kg}^2$ 이며, 이 때의 pK값은 14.051이다[3,4]. 이것을 mol/L 단위로 나타내면, 25°C에서의 중수의 밀도가 1.1045 g/ml이므로

$$K_{\text{D}_2\text{O}} = [\text{D}^+][\text{OD}^-] = 1.365 \times 10^{-15} \quad (\text{mol/L})$$

가 되며, $\text{pK}_{\text{D}_2\text{O}} = 14.865$ 이다. (중수에 대한 이러한 값들은 경수의 경우 $K_w = 1 \times 10^{-14}$ 와 $\text{pK}_w = 14$ 에 해당한다) 따라서, 순수한 중성의 중수에서 deuterium과 deuteroyl ion의 농도가 같을 때 이들 각 이온의 농도는 25°C에서 $3.695 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 가 되며 neutral point의 pD값은 7.432가 된다.

경수용액으로 보정된 pH meter를 이용하여 얻어진 pHA값으로부터 pD값을 구하기 위한 보정값은 +0.408이다[6]. 따라서 중수용액에서 측정된 pHA와 중수에서의 pD값과의 관계는 다음과 같다.

$$\text{pD} = \text{pHA} + 0.408$$

따라서 경수로 보정된 pH meter로 측정하였을 때 25°C에서 순수한 중수에 대한 neutral point는 7.024이다. 25°C에서 mol/L로 나타낸 $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}}$ 와 $\text{pK}_{\text{D}_2\text{O}}$ 의 값은 각각 14.0과 14.865이며, pH와 pHA의 관계는 다음과 같이 된다.

$$\text{pHA} = \text{pH} + 0.457$$

이러한 pH, pHA, pD의 관계를 그림으로 나타내면 Fig.1과 같다.

2.2 pHA, 전도도, 리튬농도의 관계

CANDU의 열전달계통에서 lithium deuterioxide의 농도는 mol/L, mol LiOD/L, ppm Li, ppm LiOD 및 mgLi/kgD₂O등의 여러가지 방법으로 나타낼 수 있다. 그러나 일반적으로 lithium deuterioxide 농도를 ppm Li 또는 mgLi/kgD₂O로 나타낸다. 따라서 여러가지 자료들을 ppm 단위로 바꾸어 주는 것이 적절하다.

pH, pHA, 및 pD의 정의에 따라 첨가된 산/염기의 농도에 따라 pHA를 계산할 수 있다. 즉, 1 ppm Li⁺가 첨가된 용액의 pHA는 10.659가 되며, 1 ppm D⁺가 첨가된 용액의 pHA는 2.865가 된다.

산과 염기 또는 이온화된 염이 물에 용해되면 그 용액은 이온을 가지게 되며 이러한 전해액을 첨가된 시약의 특성에 따라 전도도가 변화하게 된다. 따라서 수중에 용해된 각 이온의 농도 및 equivalent ionic conductance 값으로부터 용액의 전도도를 계산할 수 있게 된다. 순수(H_2O) 용액에서 산과 염기에 대한 pH와 전도도 사이의 관계식과 함께 산으로서 질산(DNO_3) 염기로서 lithium deuterioxide(LiOD)를 선정하여 중수(D_2O) 용액에서의 전도도 값을 계산하여 도표로 나타내면 Fig. 2와 같다.

ppmLi-pHA의 관계에 있어서, pH/pHA의 관계와 경수와 중수의 밀도차를 고려해야 하며, 중수의 전도도 값은 중수내에서 이온들의 equivalent ionic conductance 값을 사용해야 한다. 따라서 위에서 언급한 pH, pHA 및 pD의 관계와 중수내에서의 각이온의 ionic conductance의 값을 이용하면 Li-pHA 및 Li-conductivity의 관계를 구할 수 있으며, Fig. 3에 중수로의 열전달계통에서 이러한 관계를 나타내었다.

3. 운전결과에의 평가

중수로의 열전달계통에서 pHA의 최소값은 magnetite의 용해도 및 온도사이의 상관관계에 의존한다. 이러한 관계에 대한 실험결과를 Fig. 4에 나타내었다[6]. 이 그림으로부터 온도가 260°C에

서 310℃로 증가할 때 magnetite의 용해도가 증가하기 위한 최소점은 pH가 적어도 9.7이상이어야 함을 보여주고 있다. magnetite의 용해도가 증가하면 핵연료 표면에 crud의 침적이 감소되어 열 전달계통 전체의 방사성 준위를 최소화시킨다. 따라서 pH = 9.7은 계통이 운전되어야 하는 최소의 염기점이 된다. 중수계통에서는 최소 pHA 값은 $9.7 + 0.457 = 10.157$ 이 되므로 추천되는 최소 pHA점은 10.2가 된다. 열전달계통의 일부 영역에서 LiOH의 농도가 높으면 국부부식 속도의 증가를 가져올 수 있으므로 너무 높은 alkalinity도 피해야 한다.

Table 1에 열전달계통에서 pHA, Li농도, 전도도에 대한 운전범위내를 나타내었다. 중요한 점은 이들 매개변수를 각각의 운전범위내에서 유지하는 것으로 충분하지 않고, 매개변수들 사이의 관계를 만족시켜야 한다.

월성 1호기의 운전자료를 활용하여 운전결과를 검토하였다. Fig. 5에 월성 1호기의 '94.4 - 95.4 간의 운전자료를 나타내었다. 대부분의 측정값이 운전범위내에서 잘 운전되고 있음을 볼 수 있다. 이러한 자료에 근거하여 pHA, 전도도, 및 리튬농도의 관계를 평균값을 사용하여 Fig. 6에 나타내었다. 운전변수들이 모두 운전범위내에서 운전되었지만, 실제 리튬농도가 측정된 pHA값에서 요구되는 양보다 일반적으로 높은 값을 보였으며 전도도는 그 리튬농도보다 낮은 값으로 유지되었음을 볼 수 있다.

4. 결론

중수의 산/염기도를 나타내는 pHA의 정의와 pH, pHA, pD간의 이론적인 관계를 검토하였으며, CANDU의 냉각계통에서 화학관리를 위해 조절되는 리튬농도 및 전도도 사이의 이론적인 관계에 기초하여 월성1호기의 수화학 운전결과를 평가한 결과 불순물이 소량 존재하지만 대체적으로 운전범위내에서 잘 운전되었음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. AECL Chemistry Control Manual DM-XX-03081/01200, Rev. 2 (1995)
2. Memo from P. V. Balakrisnan to D. Barber, 1985 March 06
3. Mesmer R. E. and D. L. Hertig, J. Solution Chem., 7, 901 (1978)
4. Shoosmith D. W. and Woon Lee. Can., J. Chem., 54, 3553 (1976)
5. Salomaa P., L. L. Schaleger and F.A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1 (1964)
6. Sweeton F. and C. F. Baes Jr., J. Chem. Thermo., 2, 479 (1970)

Table 1. Primary coolant chemistry specifications for pHA, specific conductivity and lithium concentration

| Parameters | Preferred Range |
|---------------------------------------|-----------------|
| pHA | 10.2 - 10.8 |
| Conductivity (mS/m) | 0.92 - 3.6 |
| Lithium as Li (mg/kgD ₂ O) | 0.35 - 1.4 |

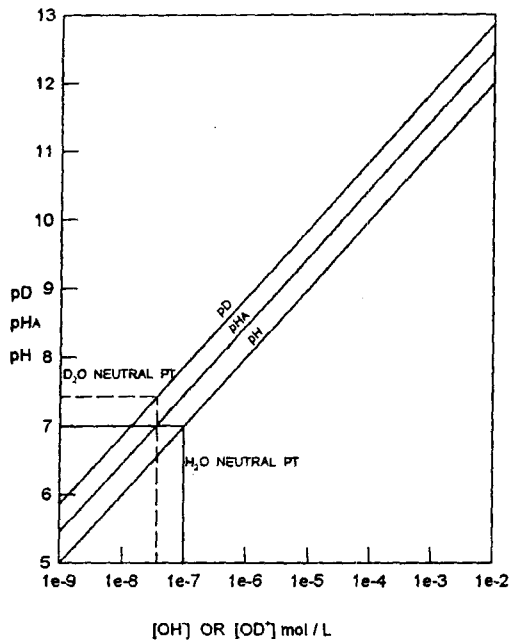


Fig. 1. pH, pD and pHA vs. hydroxyl (deutroxy) concentration

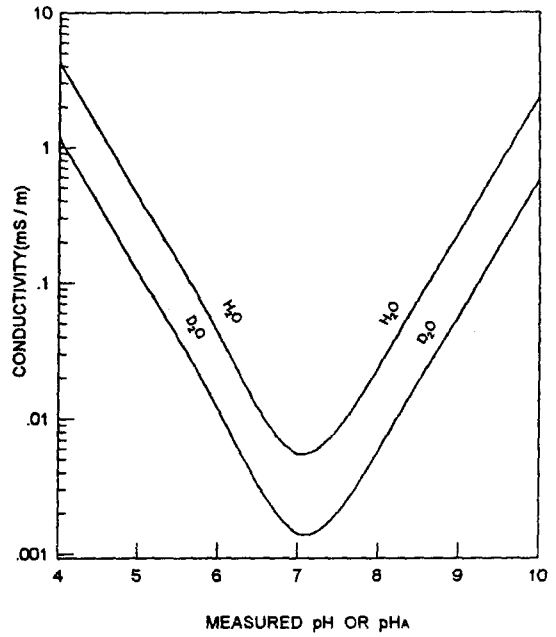


Fig. 2. Theoretical relationships for pH and pHA to conductivity

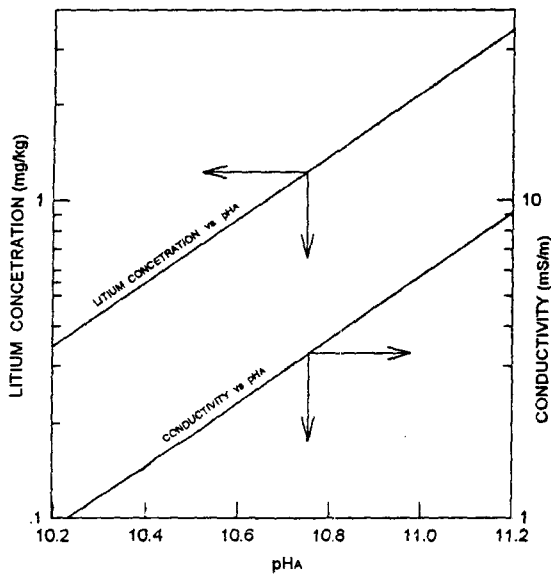


Fig. 3. Theoretical relationships for HT pHA, Li conc. and conductivity

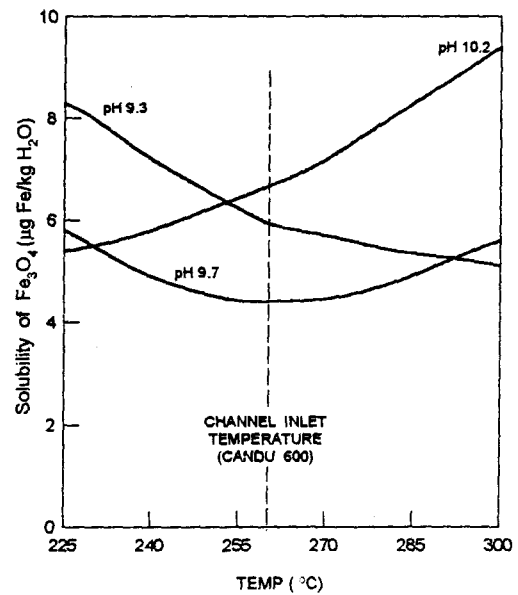


Fig. 4. Solubility of magnetite vs. temperature for different pH (25°C) values

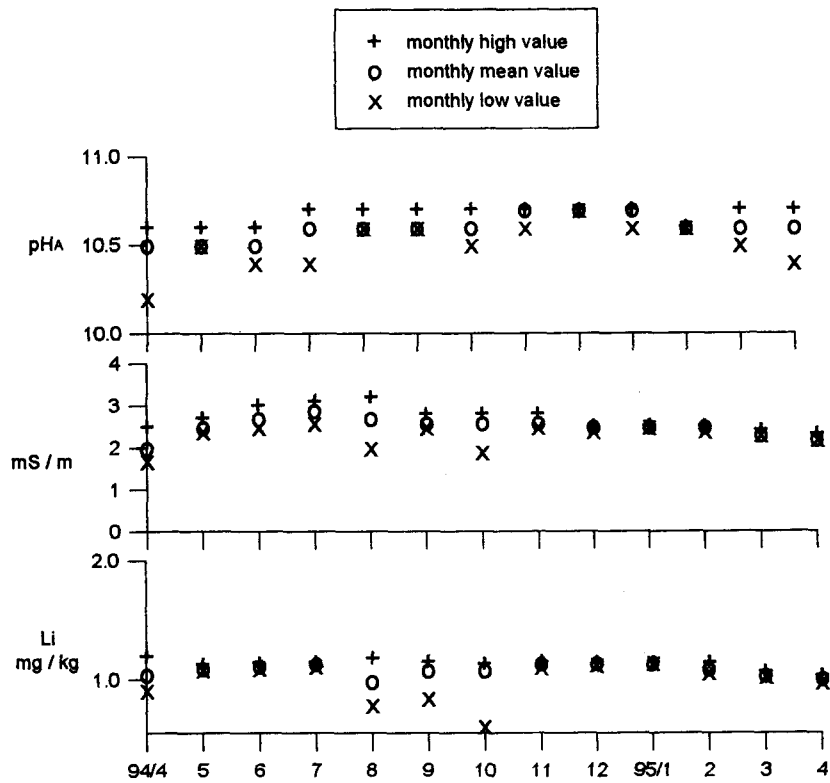


Fig. 5. pH_A, conductivity and lithium concentration over a one-year period for Wolsong-1 primary coolant ('94. 4 - '95.4)

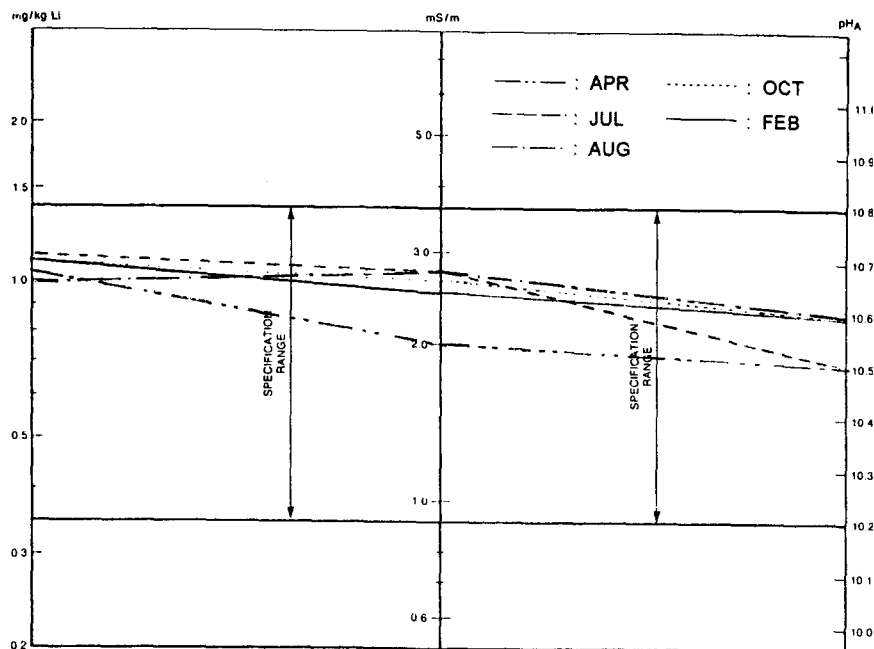


Fig. 6. Correlation of lithium concentration, specific conductivity and pH_A for monthly mean values for Wolsong-1 primary coolant