

加壓輕水爐型 原子爐 冷却材의 適正 pH 運轉 經驗

운전중인 발전소들로 부터 도출된 자료에 따르면, 1차 계통의 pH 상향운전이 계통방사선 선량율을 감소시키는 것으로 나타났다. 그러나 높은 LiOH 농도로 인한 alloy 600재질 증기발생기 튜브에 균열이 발생하는 것을 우려하여 Li 농도 증가에 대한 제한을 두고 있으며 현재 alloy 600의 균열이나 지르카로이 부식의 위험을 줄이고 방사선 선량율 제어가 용이하도록 주기운전중 점진적인 pH 상향 운전기법을 개발하자는 데 초점을 맞추고 있는 추세이다. 다음은 Nuclear Engineering International 8월호에 발표된 PWR 원자로 냉각재의 적정 pH운전에 관한 경험과 기술개발 현황이다.

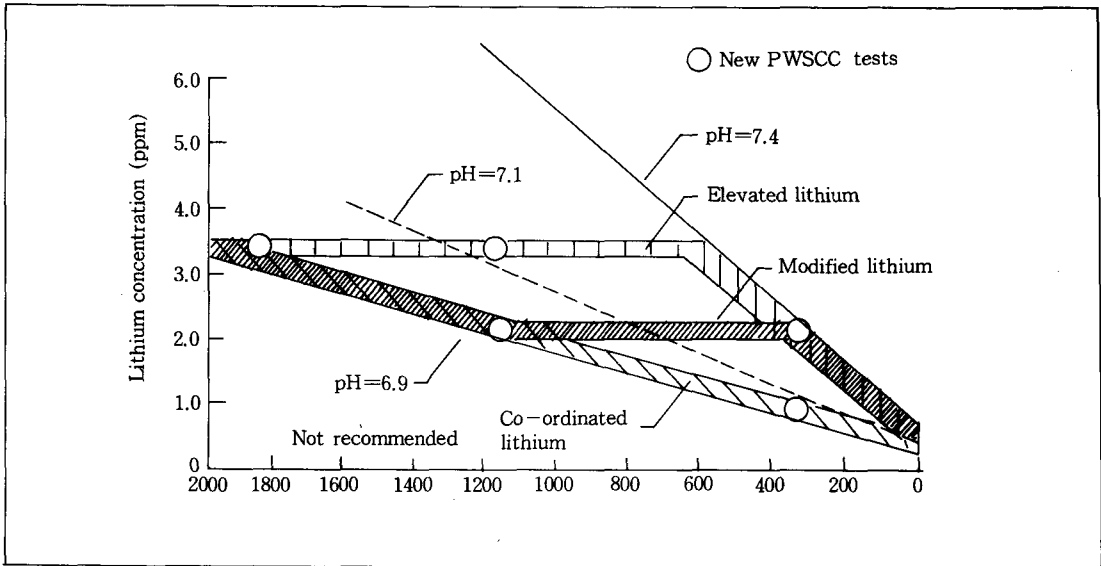
핵연료가 과도한 크라드가 침적하는 것을 방지하기 위해 가압경수로에서는 오랫동안 pH를 최소 6.9정도로 유지하도록 요구하여 왔으나 최근 높은 표면온도로 인해 연료피복재 산화가 가속될 수 있고 또한 크라드에 존재하는 코발트가 노심에서 방사화된후 노심의 구조물에 침적되어 노심외의 방사능 준위를 증가시킨다는 두가지 이유로 pH6.9 범위의 운전이 바람직하지 않은 것으로 평가되고 있다.

최근 미국내의 많은 발전소들이 18개월과 24개월의 연료주기로 바뀌고 있는 까닭에 최소 pH유지가 매우 중요한 문제로 대두되었다. 이는 첫째, 지금까지는 표준주기 연료사용으로 Li농도 상한값이 2.2ppm이었으나 장주기 연료사용으로 주기초 붕소농도가 1,200ppm이상 요

구되므로 pH를 6.9로 유지시키기 위해서는 Li 농도를 2.2ppm이상 증가시켜야 하기 때문이며, 둘째, 장주기 연료사용으로 연료의 연소기간이 길어지면 이에 따라 피복재의 산화부식방지에 대한 필요성이 이전보다 훨씬 증가하게 되었으며 산화물 두께에 대한 허용폭이 줄었기 때문이다.

Li농도 2.2ppm이상으로 장기간 운전된 원자로의 연료검사 결과에 따르면 비록 상용원자로의 정상출력 운전상태하에서는 고농도 Li으로 인한 지르카로이의 산화부식현상이 나타나지 않았으나 Loop test에서는 지르카로이의 산화부식이 증가되는 것으로 나타났다.

지금까지는 alloy 600의 PWSCC(Primary Water Stress Corrosion Cracking)에 대한 화학



▲ Li/B programmes used at some of the operating plants mentioned in this article. The pH values used refer to operating temperature, either 300°C or core average temperature. As the pH of a given Li/B mixture varies significantly with temperature, there is a move in the United States to standardize on core average, defined as the mean of coolant inlet and outlet temperature, which is generally 285 to 310°C

적 영향은 금속재질상태나 응력준위의 영향과 비교해 볼때 아주 미미하다고 생각되었다.

그러나 스웨덴의 연구팀이 mill-annealed alloy 600을 사용한 실험실 시험에서 3.5ppm Li(2.4 ppm과 비교해 볼때)의 역효과를 찾아내었는데 그것은 PWSCC에 상당한 영향을 준다는 것이다. 이러한 실험결과로 인해 미국에서 보다 많은 실험실 시험을 수행하게 되었으며, 현재 이에 관한 시험들이 완료되었고 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

방사선 선량을 변화를 평가하기 위해 크라드의 이행거동에 대한 이론적인 모델링과 모의핵연료 크라드의 실험적 용해도 시험이 수년전에 수행된 결과 pH를 6.9보다 7.4로 유지할때가 증기발생기 방사선 선량을 감소에 미치는 효과가 훨씬 크다는 결론을 얻게 되었다. 스웨덴 Ringhals 원자력 발전소에서는 최대 Li 농도 3.5 ppm 과 최대 pH 7.4로 수년간 운전한 결과 고 pH의 이점을 입증시켜 주었으며 또한

Ringhals 4의 경우 다른 어느 웨스팅하우스사 설계발전소보다도 낮은 방사능 준위를 나타내었다.

미국내의 몇몇 발전소는 장주기 운전중에 위와 동일한 화학처리를 위해 노력하고 있는 한편 미국내 몇개의 발전소와 프랑스, 독일의 발전소는 Li 농도를 2.2ppm으로 유지하면서 주기를 통해 붕소농도가 감소함에 따라 pH를 7.2 혹은 7.4로 올리는 방안을 채택하고 있다.

최근의 산화율 측정

최근 미국내의 3개 발전소와 스웨덴의 Ringhals 발전소에서 지르카로이 산화물 두께에 관한 유용한 자료가 나왔다.

Ringhals 발전소의 측정결과 연소준위(burnup level)에서 전형적인 산화현상이 나타났으며 유일하게 특이한 두꺼운 산화물이 다른 연료설계를 가진 노심내 한개의 실험연료집합

체에서 발견되었는데, 이 연료집합체는 고압의 압력강화로 인한 고온에서 운전되었으며 온도에 대한 보정후 측정된 산화물두께는 예상한 대로 였다.

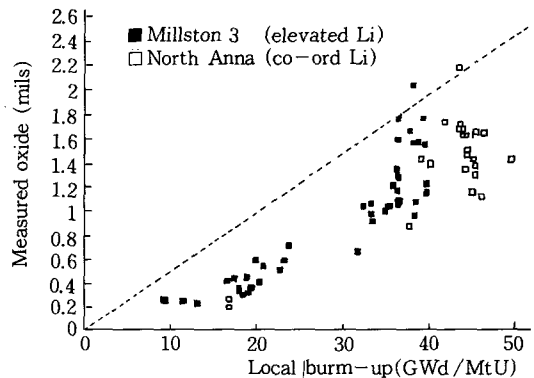
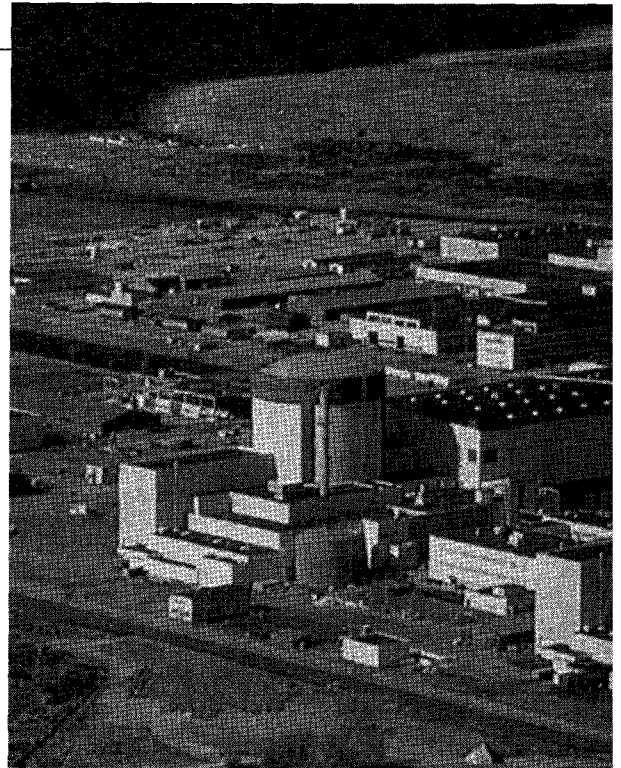
Ringhals의 자료에서 Li상향운전이 산화물에 미치는 영향이 없는 것으로 나타난 것은 약 800 ppm의 붕소농도로 연료주기를 시작하고 각 연료주기의 단지 몇주동안만 Li 3.5ppm로 운전했기 때문이다.

Millstone 3에서는 pH 6.9에서 12개월 주기의 첫 주기후 2주기에서 9개월동안 3.5ppm Li 농도로 운전했으며 2주기후 산화물 측정에 관한 ECT(와류탐상검사) 결과 <그림2>에서 볼 수 있는 바와 같이 pH 6.9에서 운전한 비슷한 노심정격(Core rating)의 North Anna 발전소의 측정값보다 약간 크게 나타났으나 이 차이만으로 Li이 Millstone 3의 산화속도를 증가시켰다고 단정하기에는 충분하지 않다. 그리고 3.5ppm 운전을 3주기동안 계속하면서 최대 pH를 7.2로 유지토록 하였는데 이때 최대 pH를 7.4로 운전한 2주기와 비교하여 3.5ppm에서 운전한 기간은 2주기의 절반 정도이다. 3주기 말의 연료검사는 1990년말에 시행될 것이다.

2개의 CE사 (Combustion Engineering)발전소는 3.5 ppm으로 여러달 운전을 한 장주기 운전후의 연료검사 결과 Calvert Cliffs 발전소에서 측정된 산화물두께는 이전에 측정한 결과로부터 예상한 범위내에 있었으며, Li으로 인한 증가현상은 볼 수 없었다. (그림2 참조)

St Lucie 발전소에서 측정된 연료 산화물 두께는 예상했던것 보다 약간 크게 나타났으며 평가작업은 현재 계속 진행중에 있다. 그러므로 온도와 지르카로이 조성과 미세구조의 영향에 비해 Li의 영향은 비교적 적게 나타났고 고농도의 Li농도로 장기간 운전한 평가 자료가 부족한 실정이므로 장주기에서 Li농도를 2.2 ppm보다 높게 운전할 경우 피복재 산화물물 제어 하는데 신중해야 한다.

보다 산화속도가 빠른 지르카로이로 만들어진 몇몇 핵연료 집합체를 가진 uprated 노심으로 운전하는 Ringhals 2호기는 연료를 인출할

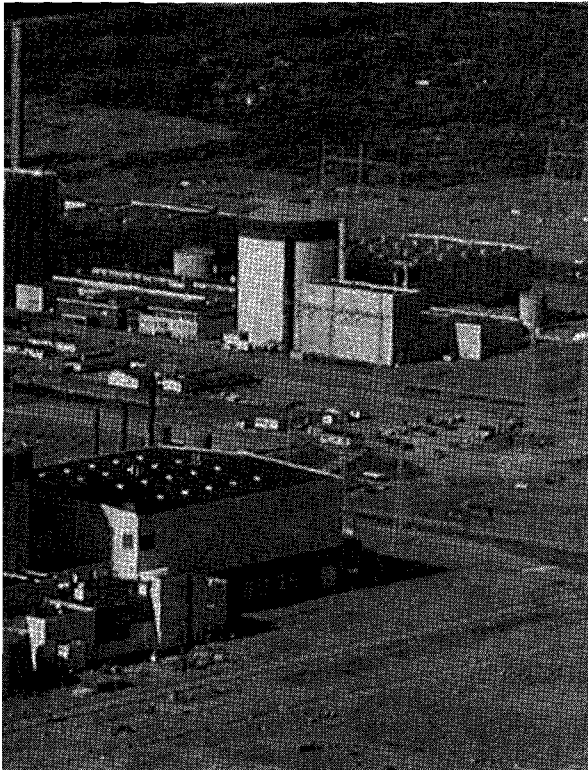


▲ Results of eddy current measurements of oxide thickness after two cycles at Millstone 3 and North Anna⁴.

때 까지 Li 농도를 2.2 ppm의 범위로 제한하였다. 왜냐하면 높은 피복재 온도와 두꺼운 산화막에 Li이 농축되는 결과를 초래하여 산화현상을 증가시킬 수 있기 때문이다.

ALLOY 600의 1차측 응력부식균열

PWSCC에 대한 관심의 고조에 발맞추어 Li과 pH의 영향에 대한 실험실적 연구가 여러곳에서 시작되었다. 발표된 모든 연구작업은 균



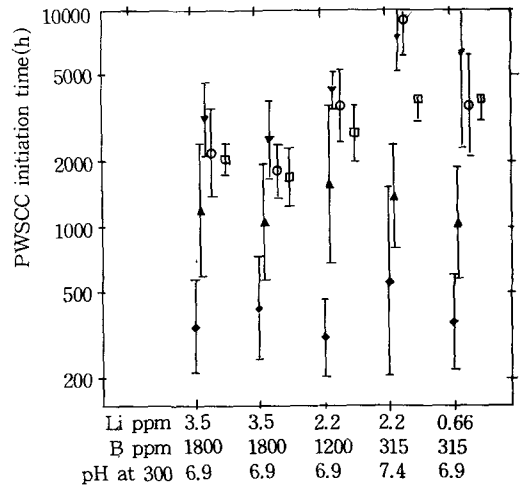
▲ Ringhals 원자력발전소 전경.

열시점을 측정하기 위하여 RUB(Reverse U-Bend) 시편을 사용했다.

고응력의 mill annealed alloy 600으로 330℃에서 수행된 첫 WH/EPRI 시험프로그램에서는 Li이나 붕소의 영향을 발견할 수 없었지만, 재질은 비슷하나 보다 저응력의 시편을 사용한 Studsvik/Swedish 국가발전소협회의 시험에서 위에서 언급한 2.4ppm 과 비교해 볼때 Li 3.5ppm이 균열시점을 50% 앞당기는 결과를 도출하여 WH/EPRI 시험결과와는 상반되게 나타났다.

최근에 완결된 새로운 WH/EPRI의 시험에 의하면 WH와 Studsvik RUB 시편을 사용한 시험결과 mill annealed alloy 600은 상당한 영향을 받았지만 열처리된(thermally-treated) alloy 600은 매우 저항력이 강한 것으로 나타났다(그림3 참조).

〈그림 4〉에서 볼수 있는 바와 같이 시험에 사용된 다섯가지 Li/B 혼합물은 3.5/1800, 5/1200, 2.2/1200, 2.2/375과 0.66/375 이었으며 가장 빨리 균열이 발생한 두세트의 시편(두개의 비교적 고응력의 mill annealed 재질)은 초기 WH 자료를 확증하기 위한 다섯가지



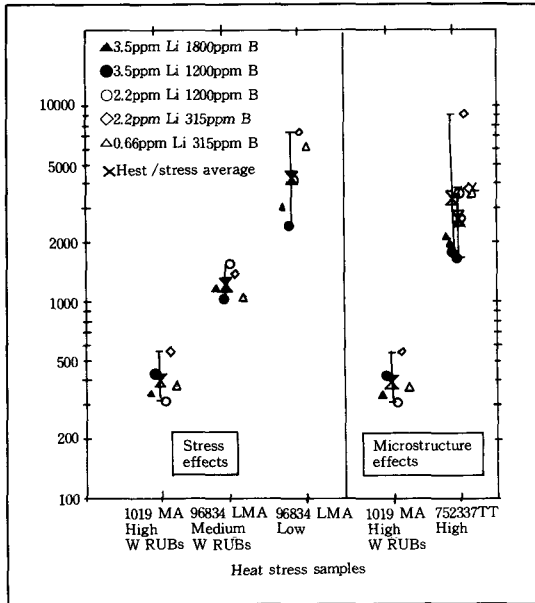
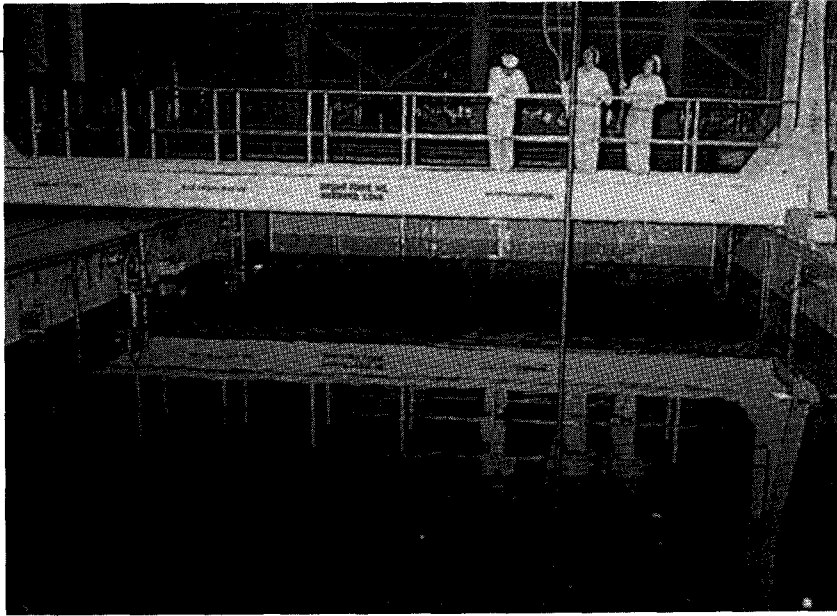
◆ t 50% +/- 1sd. Ht 1019 MA (22mm, high stress)
 ▲ t 50% +/- 1sd. Ht 96834L MAL2 (19mm, med. stress)
 ▼ t 50% +/- 1sd. Ht 96834LMA studsvik(22mm, low stress)
 ○ t 50% +/- 1sd. Ht 752537TT, Set 1 (22mm, high stress)
 □ t 50% +/- 1sd. Ht 752537TT, Set 2 (22mm, high stress)

▲ Summary of mean PWSCC initiation times for various test materials, showing the time for 50 per cent of the specimens to crack, together with the 95 percent confidence limits. Note that the two sets of specimens that cracked the quickest(mill-annealed material at two relatively high stress levels) showed no noticeable difference between the five Li/B mixtures -confirming the earlier Westinghouse data. The error bars denote a ±1 standard deviation error bar around the mean.

Li/B 혼합물을 통한 실험결과 실제 눈에 떨만한 차이는 없었으나 4~6배의 긴 균열이 발생하였다.

이러한 연구결과들로부터 스웨덴 연구진에 의해 처음 발견되었던 Li 농도 3.5 ppm의 역효과를 확인할 수 있었다. 〈그림4〉의 2.2Li/375B에서 균열시점이 가장 늦게 나타났으며 이것은 300℃에서 pH 7.4 와 부합된다.

PWSCC에 대한 환경적 영향은 균열이 급속히 시작했을 때의 조건하에서는 은폐되는 것으로 나타났다. Li의 영향은 금속재질상태나 응력의 영향보다는 훨씬 적다. RUB 시편 자료는 균열시점을 알 수 있게 하는 주요 정보를 제공한다. 현재까지 한번 시작한 균열을 증가시키



▲ Comparison of stress, microstructural and primary water chemistry effects on PWSCC initiation time.

는데 Li이 특정한 영향을 미친다는 공식적인 결과는 나오지 않았다.

비록 발전소에서 PWSCC가 Li에 기인된 것은 아니지만 이러한 결과들은 잠재적으로 상당히 중요할 것으로 생각된다. Ringhals 3,4호기는 Li 농도 상한값을 2.2 ppm 으로 다시 전환했다.

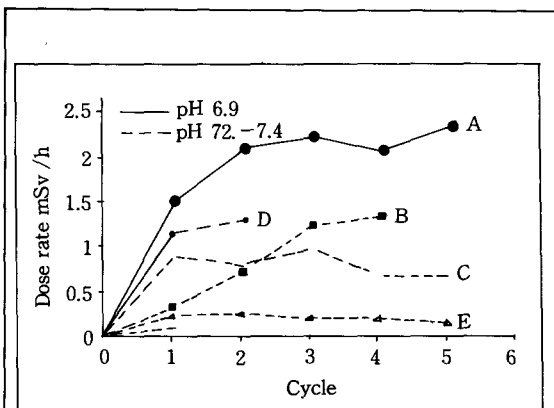
방사능준위 자료

pH 7.4로 운전하여 계통방사선선량을 감소시킨 효과가 Ringhals의 3개 발전소에서 먼저 확인 되었고 또한 Millstone 3호기에서 1989년에 수행한 방사선량 측정결과 2주기에 15% 이하로 증가하므로써 발전소 수명기간동안의 전형적인 증가 수치인 35~50%보다 훨씬 낮게 나타났다.

Calvert Cliffs에서는 9주기에 pH 7.4로 운전 후 선량율이 20%정도 감소했다. 독일의 몇몇 KWU사 발전소에서는 최대 Li농도 2.2ppm 과 pH 7.4로 각각 운전하였는데 주기초에 pH를 6.9에서 7.4로 점진적으로 증가시켰다. 일정 pH 6.9에서 운전하는 동류의 발전소와 더불어 이러한 발전소에서 배관의 방사능준위에 관한 비교결과 KWU발전소가 공격적인 Co 방사능 준위를 낮추는데 효과를 보았고(특히 노심내 Co에서), Co제거가 방사능 주기에 가장 큰 영향을 미친다는 명백한 결론이 나왔다.

화학적 영향은 이차적인 것이나 비슷한 Co 보유량을 가진 발전소들과 비교해 볼때, 상향 pH에서 운전한 발전소의 방사능준위가 40~60% 낮게 나타났다.

프랑스의 6개 발전소는 Li 농도를 2.2ppm으로 유지하면서 pH 7.2로 운전하였는데 1주기만 운전한 결과 pH 6.9로 예상한 선량율보다 20~



▲ Comparison of the piping fields at various plants. Plants A-D have standard cobalt content. Plant A is a German unit which has operated with standard pH 6.9 chemistry. Plant B is a similar plant using elevated pH. Plant C is a Swedish unit which switched to elevated pH early in the first cycle and has operated with elevated pH (3.5ppm Li) for cycle 2 onwards. Plant D is Millstone 3, which switched to elevated pH (3.5ppm lithium) for cycle 2. Plant E is a German unit with in-core cobalt substitution, operating on elevated pH. Plant F is one of the latest Convoy German units, with extensive cobalt elimination, also on elevated pH. The newer KWU plants appear to have benefited from their aggressive cobalt reduction programmes (particularly incore cobalt).

30% 낮게 나타났다. 여러주기동안 (최대 Li 3 ppm) pH 7.2로 운전한 미국의 Ginna 발전소는 증기발생기의 화학적 제염후에 한주기 운전을 시작하였는데 수질의 방사능이 첫주기 제염 전 값의 약50% 제염되었다. 그리고 나서 pH 7.2에서 다음 3주기동안 일정하게 유지하였다.

자료로부터 얻어진 결과를 근거로 하여 볼 때 몇몇 예외는 있지만 상향 pH 운전을 발전소 수명 초기에 적용시 계통방사선선량율을 상당히 낮출수 있겠지만 발전소 수명 말기에 적용시는 보다 효과가 적을 것으로 생각된다. 사실 방사능 전이계산 결과 방사능 준위 감소가 나타나기 전에 이력현상(hysteresis)이 나타났다.

즉 상향 pH 운전의 첫번째 결과는 노심으로부터 노심외부 표면으로 방사능을 전이하여 1

또는 2주기동안 많은 부식생성물이 노심내부로 침적하는 양을 감소시킨다. pH 7.2와 7.4 운전의 차이는 구별할 수 없지만 양쪽다 pH 6.9 운전보다는 월등히 낮다. 여기서 논의되지는 않았으나 많은 발전소의 평가 결과로부터 pH를 갑자기 낮추는 것이 노심으로 부터 크라드를 방출시키는 원인으로 보여지므로 피해야 하겠다(그림5 참조).

1차계통 수질제한기준

사용자와 설비제공자 전문가들로 구성된 위원회는 현재 최근의 자료를 고려하여 EPRI 1차계통수 화학 수질제한값을 개정중에 있다. 위원회는 우선 순위에 따라 적용하기 위한 일련의 원칙을 개발했는데 이것은 각 발전소에 적절한 방법을 정해주어 이용가능토록 한 것이다. 그 첫째 원칙은 연료의 크라드 침적을 방지하기 위해 pH를 6.9 또는 그 이상을 유지하는 것으로서 둘째 원칙보다 우선한다.

둘째 원칙은 가능한한 Li 농도를 2.2ppm으로 낮추거나 alloy 600과 지르카로이 성분에 대한 상향 Li의 영향에 대해 발전소별 검토를 수행하는 것이다. 상향 Li으로 운전을 계속하기 위하여 alloy 600성분(예로 관류형 증기발전기나 alloy 690 또는 800튜브를 가진 발전소)에 이러한 원칙을 적용하는데 있어서는 별문제가 없다.

세번째 원칙은 pH 가 6.9와 7.4사이로 달성될 때까지 2.2 ± 0.15 ppm을 유지하는 것이다. 발전소의 특정 재질과 방사능 준위를 고려한후 선택한 이 pH는 주기말까지 ± 0.15 ppm Li을 유지해야 할 것이다.

1차측 PWSCC의 심각한 사고를 경험한 발전소에서는 균열이 성장하는 발전소의 건지에서 Li의 영향에 대한 자료의 부족을 고려하여 pH 6.9를 선택하는 것이 바람직하다. 그외 다른 대부분의 발전소들은 고 pH 운전방법을 선택하는 것이 좋다. 이러한 원칙들에 관한 보다 정확한 정의는 산업적 재평가가 올해말에 시행된 후 완결될 것이다.