

SMART의 암모니아 수화학 Ammonia Chemistry at SMART

나정원, 성기웅, 최명식, 이은희, 김우철, 최병선, 김주평, 이두정

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

SMART에서는 1차계통 냉각수의 pH제어제로 암모니아를 사용한다. 이 암모니아 일부는 노심에서 방사선에 의해 분해되어 수소와 질소를 생성한다. 이때 생성된 수소는 냉각수중의 산소제거에 사용된다. 또한 가압기의 가압용 기체로 사용되는 질소기체의 일부가 1차냉각수로 용해된다.

SMART 냉각수중에는 암모니아 및 암모니아의 방사분해에 의해 생성되는 수소와 질소가 존재하게 되므로 SMART 암모니아 수화학은 기존상용 가압경수로의 리튬-붕산 수화학과는 달라진다. 따라서 본 연구에서는 SMART 1차냉각수의 수화학 관리를 위해 수소와 질소의 용해도 특성과 암모니아의 pH 특성을 연구하였다.

Abstract

Ammonia is used as the pH control agent of primary water at SMART (System-integrated Modular Advanced ReacTor). Some of this ammonia is decomposed to hydrogen and nitrogen by radiation in the reactor core. The produced hydrogen gas is used for the removal of dissolved oxygen in the coolant. Some of nitrogen gas in pressurizer is dissolved into the primary water.

Because ammonia, hydrogen and nitrogen which is produced by ammonia radiolysis are exist in the coolant at SMART, ammonia chemistry at SMART is different with

lithium-boron chemistry at commercial PWR. In this study, the pH characteristics of ammonia and the solubility characteristics of hydrogen and nitrogen were analyzed for the management of primary water chemistry at SMART.

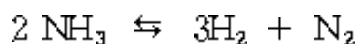
1. 서론

SMART 1차계통의 출력운전은 약 15 MPa의 압력 및 270 ~ 310 °C의 온도에서 폐쇄 회로로 수행되며, 주요 계통 및 기기는 zirconium 합금의 핵연료봉 재질과 titanium 합금의 증기발생기 재질 및 내부식성 stainless steel 등 기타 재질들로 구성된다 [1].

기존상용 PWR에서는 반응도 미세제어를 위해 붕산을 1차냉각수에 주입한다. 이 붕산은 1차냉각수를 산성분위기로 조성하므로 이를 중화시켜 요구 pH로 조절하기 위해 수산화리튬이 첨가된다. 그러나 SMART에서는 붕산을 사용하지 않으며 pH제어제로 수산화리튬대신 암모니아를 사용한다. SMART 1차계통에서는 암모니아를 주입하여 1차냉각수의 pH를 9.5 ~ 10.5 범위로 조절하는 암모니아 수화학을 적용하기 때문에 상용 PWR 1차계통에서 리튬에 의해 야기되는 재질부식은 일어나지 않는다는 장점이 있다.

1차냉각수로 사용되는 물이 방사분해되면 수소와 산소 및 과산화수소가 주로 생성된다. 과산화수소는 1차냉각수 온도의 영향으로 물과 산소로 분해된다. 방사분해반응은 냉각수중에 수소기체가 일정농도이상 존재할 때 억제되며 동시에 재질부식 반응화학종인 산소 및 활성 래디칼의 농도가 감소된다 [2]. 따라서 1차냉각수내에는 일정농도 이상의 용존 수소가 요구된다.

1차냉각수중의 암모니아는 노심 내에서 중성자나 감마선 등의 방사선으로 조사될 때, 주로 물의 방사분해 생성물들과의 반응하여 수소와 질소로 분해되며 수소농도가 높을 경우에는 역반응으로 합성된다 [3].



SMART에서 수소는 암모니아의 방사분해에 의해 공급되고 냉각수중의 산소제거용으로 이용된다. 암모니아를 사용하는 러시아 VVER 원전에서는 암모니아 농도가 1 ~ 30 mg/kg 수준으로 유지되며, 수소농도 범위는 30 ~ 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 범위이다 [2].

SMART의 자기가압기는 heater나 spray 없이 열수력적 특성과 노심의 온도반응에 따

라 스스로 일정압력을 유지하도록 설계되어 있다. 자기가압기에는 포화상태의 물/수증기와 질소기체가 압력의 조절,유지를 위해 사용된다. 이때 가압기내 질소기체 일부는 일차 냉각수로 용해된다. 물에 용해되는 질소기체의 특성은 압력과 온도에 따라 달라진다. 가압용 질소기체의 1차냉각수 내로의 용존 및 암모니아의 방사분해에 의해 생성되는 질소는 암모니아의 방사분해 및 화학평형에 영향을 준다.

2. 이론

SMART의 1차계통에서는 수소와 질소 및 암모니아가 고온 및 고압의 1차냉각수내에 공존한다. 따라서 SMART 암모니아 수화학 특성을 해석하기 위해서는 수소와 질소의 냉각수중 용해도와 암모니아의 수증기 이온화 특성을 분석하여야 한다.

2.1 수소와 질소의 용해도

온도에 따른 수소 및 질소기체의 수증기 용해도는, Henry의 분압 법칙인 식 (1) 및 Henry 법칙의 상수를 구하기 위해 Himmelbrau가 제시한 비활성 기체의 수증기용해도 계산식 (2)를 사용하여 구할 수 있다 [4].

$$X_i = P_i / H \quad (1)$$

$$H^* = \frac{H}{H_{max}} \quad (2)$$

여기에서, X_i 는 물 분률이며, P_i 는 비활성 기체의 분압(atm)이고, H 는 Henry 법칙의 상수(atm/몰-분률)이다. H_{max} 는 절대온도의 역수에 대한 최대의 H (atm/몰-분률)로서 표 1의 값을 사용한다. H^* 는 식 (3)에 의해 구해진다.

$$\begin{aligned} -\log H^* = & 1.142 - 2.846 \left(\frac{1}{T}\right)^* + 2.486 \left(\frac{1}{T}\right)^{* 2} \\ & - 0.9761 \left(\frac{1}{T}\right)^{* 3} + 0.2001 \left(\frac{1}{T}\right)^{* 4} \end{aligned} \quad (3)$$

$(1/T)^*$ 는 식 (4)와 같이 정의된다.

$$\left(\frac{1}{T}\right)^* = \frac{\left(\frac{1}{T}\right) - \left(\frac{1}{T_c}\right)}{\left(\frac{1}{T_{max}}\right) - \left(\frac{1}{T_c}\right)} \quad (4)$$

여기에서, T 는 절대온도(°K)이며, T_c 는 물의 임계온도(647 °K)이다. $1/T_{max}$ 는 H_{max} 에서의 $1/T$ 값이다. 각 기체에 대한 H_{max} 와 $1/T_{max}$ 의 값은 표 1과 같다. 이에 의해 구해진 몰 분률, X_i 로부터 식 (5)의 몰 분률 정의에 의해 용존기체의 몰수, n_i 를 구할 수 있다. 여기에서 n_{water} 는, 물 1kg의 몰수, 55.5 몰이다.

$$X_i = \frac{n_i}{n_i + n_{water}} \quad (5)$$

비활성 기체의 용해도 계산순서는 아래와 같다.

- 1) 주어진 온도 T 값을 식 (4)에 대입하여 $(1/T)^*$ 값을 구한다.
- 2) $(1/T)^*$ 값을 식 (3)에 대입하여 H^* 값을 구한다.
- 3) H^* 값을 식 (2)에 대입하여 H 값을 구한다.
- 4) H 값을 식 (1)에 대입하여 X_i 값을 구한다.
- 5) X_i 값을 식 (5)에 대입하여 n_i 값을 구한다.

2.2 암모니아의 화학평형

암모니아는 물에 용해되어 식 (6)과 같이 이온화된다. 이 가역반응은 식 (7)과 같은 반응식으로도 나타낼 수 있기 때문에, 그 화학 평형식은 식 (8)과 같이 표현된다.



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{K_w [\text{NH}_3]} \quad (8)$$

여기에서, K_b 를 온도의 함수로 나타내면 식 (9)와 같다.

$$\log K_b = 10.0106 - 0.0329798 T_c + 7.86471 \times 10^{-5} T_c^2 - 9.68690 \times 10^{-8} T_c \quad (9)$$

암모니아의 온도에 따른 수중 pH를 계산하기 위해서는, 온도에 따라 변화하는 물의 이온화적과 밀도 및 암모니아의 질량 균형식과 전하 균형식이 필요하다.

물은 식 (10)과 같이 이온화된다. 식 (11)의 물의 이온적, K_w 는 온도의 함수이고 Marshall과 Frank가 제시한 계산식은 식 (12)와 같다.



$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (11)$$

$$\log K_w = -4.098 - 3245.2/T + 2.2362 \times 10^5/T^2 - 3.984 \times 10^7/T^3 + (13.957 - 1262.3/T + 8.5641 \times 10^5/T^2) \log \rho_{liq} \quad (12)$$

25 °C에서 K_w 는 10^{-14} 이다.

식 (12)에서 ρ_{liq} 는 물의 밀도(g/cm³)이며 식 (13)에서 구할 수 있다.

$$\rho_{liq} = \frac{1 + 0.1342489\theta^{1/3} - 3.946263 \times 10^{-3}\theta}{3.1975 - 0.3151548\theta^{1/3} - 1.203374 \times 10^{-3}\theta + 7.489081 \times 10^{-13}\theta^4} \quad (13)$$

여기에서 $\theta = 647.26 - T$ 이고 T 는 절대온도이다.

수증 암모니아의 질량 균형식은 식 (14)과 같다.

$$NH_{3,g} = [NH_4^+] + [NH_3] \quad (14)$$

수증 암모니아의 전하 균형식(양성자 균형식)은 식 (15)와 같다.

$$[NH_4^+] + [H^+] = [OH^-] \quad (15)$$

암모니아의 농도와 온도에 따른 pH는 비-선형 연립방정식인 물의 이온화적, 암모니아의 이온화식, 질량균형식 및 전하균형식을 전산 프로그램을 이용한 수치해석법으로 계산하였다.

3. 결과

3.1 수소 용해도 특성

온도에 따른 수소기체의 수증 용존농도별 분압을 그림 1에 나타내었다. 온도범위는 25 ~ 325 °C 이고 용존수소 농도범위 1 ~ 50 ∞/kg-H₂O 이다. 그림 1과 같이 수소기체의 분압은 용존농도에 무관하게 약 50 °C 근처에서 최대로 나타났다. 즉 원자로 일차냉각수 조건 300 °C에서의 수소용해도는 상온에서의 용해도보다 훨씬 작다.

3.2 질소 용해도 특성

온도에 따른 질소기체의 수증 용존농도별 분압을 그림 2에 나타내었다. 온도범위는 25 ~ 325 °C 이고 질소분압은 5 ~ 150 atm 이다. 그림 2와 같이 질소기체의 용해도는 분압에 무관하게 약 80 °C 부근에서 최소로 나타났다.

질소기체 용해특성상 가압기 내부온도가 증가하면 질소기체의 용해도가 증가한다. 냉각수에 용해되는 질소기체량이 증가하면 원자로 운전중에 냉각수에 용해된 질소기체가 가압기를 빠져나와 일차계통내를 돌아다니다가 온도가 낮은 증기발생기표면에서 용출되어 가스포켓을 형성할 수 있으며 이로 인해 증기발생기 열전달측면에서 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 가압기의 고압 질소기체의 일부는 1차냉각수에 용해되어 1차계통을 순환하다가 원자로심 영역에서 중성자를 포획하여 $^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$ 반응에 의해 ^{14}C 을 형성한다. 이 핵종은 작업종사자들의 피폭관리 및 장수명 방사성폐기물 관리 측면에서 최소화해야할 핵종 중의 하나이다.

질소용해도가 최소가 되는 온도는 약 80 °C 부근이므로 ^{14}C 의 생성과 가스포켓 발생 등의 억제 측면에서는 가압기 운전온도는 80 °C전후가 바람직하다.

3.3 암모니아의 pH 특성

1차냉각수의 온도 및 암모니아의 농도에 따른 pH변화를 그림 3에 나타내었다. 암모니아 농도가 1 ppm 이상일 때 1차냉각수 pH는 온도증가에 따라 감소하였고, 5 ppm 미만일 때 온도상승과 더불어 감소하다가 약 250 °C 이상일 때부터 약간 증가하기 시작하였다. 온도 25 °C에서 암모니아 농도 10ppm일 때 pH는 약 10이고 300 °C에서는 pH가 약 6.4로 변화된다.

4. 결 론

1. SMART 일차냉각수중에 존재하는 수소와 질소의 용해도를 온도와 압력의 함수로 구하였다. 질소는 80 °C 부근에서 최소용해도를 나타내었다.
2. 암모니아의 수증기 이온화 특성을 분석하여 암모니아 농도와 온도에 따른 pH를 계산하는 프로그램을 개발하였다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. 장문희 외, "신형 원자로 기술개발", KAERI/RR-1883/98 (1998)
2. 최병선 외, "일체형원자로 SMART의 수화학 설계특성 평가", KAERI/AR-507/98 (1998)
3. A. L. Kasperovich, B. I. Kolesov, and N. G. Sandler, "Water-chemical Processes in Atomic Icebreaker Reactors and Floating Power Units", Atomic Energy, Vol. 81, No. 4 (1996)
4. D. M. Himmelblau, "Solubilities of Inert Gases in Water", Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 5, No. 1, January (1960)

표 1. Himmelbrau 식의 H_{\max} 및 T_{\max} 값

	H ₂	N ₂
$H_{\max} \times 10^{-4}$	7.54	12.99
$(1/T_{\max}) \times 10^3$	3.09	2.80

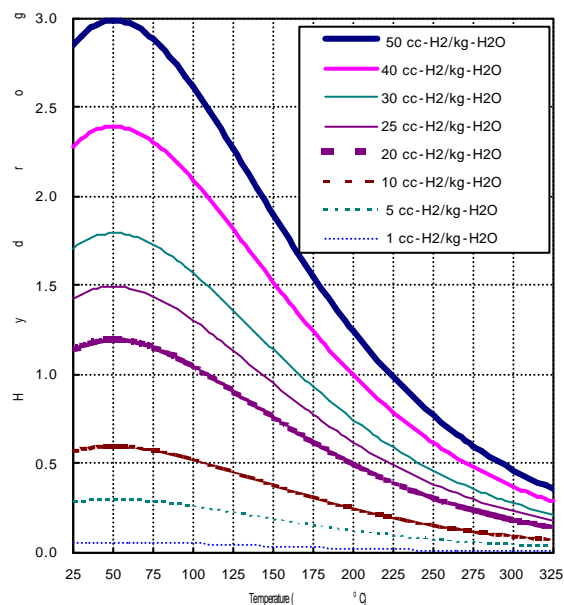


그림 1. 온도와 분압에 따른 수소기체의 수증 용존농도

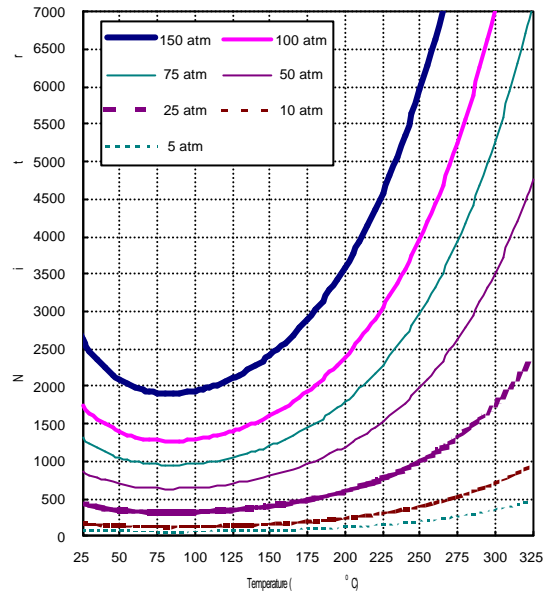


그림 2. 온도와 분압에 따른 질소기체의 수중 용존농도

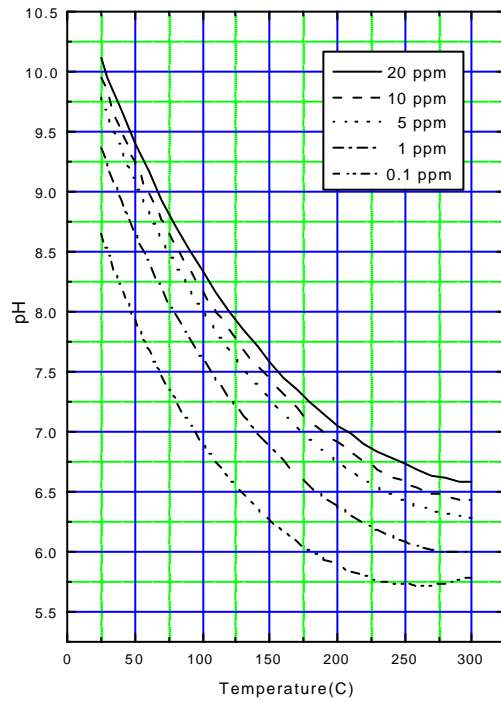


그림 3. 온도 및 암모니아 농도에 따른 pH 변화