

원전 2차계통에서의 Na 순환모델 및 제거능 평가 Removal Performance Model of Na ion in the Secondary System of NPP

성기방, 안용수, 박영섭, 김주택
한국수력원자력(주) 원자력환경기술원

박종일, 이재원, 이상학
한국수력원자력(주) 고리원자력본부 2발전소

요 약

국내 원자력발전소의 2차 계통수에는 계통재료의 부식을 최소화하기 위해 pH 조절약품인 ETA를 ppm 농도수준으로 주입한다. 이들 약품농도는 물속에서 이온상태로 존재하기 때문에 계통의 정화장치인 탈염기의 이온교환능력이 포화되기까지 농도가 포집되므로, 감소되는 용량만큼 추가하여야 일정 농도가 유지된다. 불순물 농도보다 수천 배 높은 이들 약품은 정화계통의 사용기간을 단축시키는데, 근본 원인은 pH 조절약품이 포화되는 시점에서 불순물인 Na의 농도가 1~2배 증가하는 현상이 나타나고, 이는 탈염기의 교체기준이기 때문이다. 그러나 주요 교체 기준이었던 Na의 농도 증가원인은 이온교환수지 제조과정에서 잔류하는 Na이온이 pH 조절약품에 의해 밀려나기 때문이었다. 정화계통의 성능 판정은 입구에 들어온 불순물농도와 출구의 농도를 비교하는데, 이들 이온교환수지의 불순물에 의한 영향은 새롭게 평가하여 보아야 한다. 만약 이들 불순물의 영향이 계통재질에 미치는 영향이 없거나 허용할 수준이라면 정화계통의 성능판정 개념을 새롭게 정의하여야 할 것이다. 이를 위해 국내 대표적 950MWe급 원전의 2차계통수 유량 흐름도면을 근거로 Na 순환 모델 및 제거능력을 평가하였다.

Abstract

To minimize the corrosion of secondary steam system at NPP, the pH agent, ETA has been injected in the feed water system and the concentration range is about ~10 ppm. The ETA should be added continuously because the agents are exchanged by ion exchange resins until saturation of exchange capacity. The pH agents' high concentration than the impurities minimizes the usage of ion exchange resin because Na impurities are excluded from ion exchangers by pH agents. The excluded Na may increase the outlet concentration of ion exchanger and cause the short term replacing of ion exchange resin. The slightly increased Na concentration effects would be reevaluated to elongate the replacing term of ion exchanger. If the impurity Na have no negative effects or acceptable levels on the system material, Then the purity system's replace criteria may be revised newly. So, We are evaluated the circulating and removal performance of Na ion in the secondary system which based on the P&ID of typical 950MWe NPP.

1. 서 론

원자력발전소 2차계통의 pH 조절제인 ETA 또는 암모니아 환경하에서 취출탈염기 포화운전이 가능함을 평가하기 위해 계통내에 존재하는 불순물(특히 Na)의 순환 모델을 수립하고 계통내에서 제거되는 능력을 평가하였다. 모델에 필요한 2차계통의 물질수지 도면은 국내 950MWe급 원전의 P&ID (1% 증기발생기 취출)의 Mass balance(그림 1 참조)를 사용하였고, 모델 단순화를 위해 Vent 유량 같은 작은 유량은 무시하였다. 주요 영역에서의 물질 수지 관계는 수질관리 측면에서 가장 중요한 부분위주로 평가하였다. 이중 증기발생기가 가장 중요한 이유는 2차 계통 가운데 온도가 가장 높은 영역이고, 증기가 발생하면서 비휘발성 물질 농축현상으로 부식에 영향을 미치는 불순물이 농축되어 농도가 가장 높기 때문이다.

2. 냉각수의 질량수지식

가. 증기발생기 영역

물 질량 관계식 : $W_{FW} = W_{MS} + W_{BD} = W_{MS} + 0.01 W_{MS}$

$$W_{BD} = W_{FV} + W_{RHEBD} = 0.0027 W_{MS} + 0.078 W_{MS}$$

여기서, W_{FW} = 주급수 유량 (5618.6t/h)

W_{MS} = 증기발생기 증기 (5562.9t/h)

W_{BD} = 증기발생기 취출수 (55.7t/h)

W_{FV} = 취출수중 기화탱크 수증기 유량 (12.6 t/h)

W_{RHEBD} = 취출수중 기화탱크 액체유량 (43.1 t/h)

1) 유입(Input)

증기발생기로 유입되는 주급수 $W_{FW} = 5618.6$ t/h 이다

2) 유출(Output)

증기유량 : 100% 출력상태에서 증기발생기로 유입된 급수(5562.9t/h = 0.9975 W_{FW})는 대부분 증기상태로 되어, 고압터빈과 저압터빈을 거친(3666.6t/h = 0.653 W_{FW})후 응축기로 가거나, 재열기를 거친(1896t/h = 0.337 W_{FW}) 후 HDT에서 다시 급수로 공급됨.

취출유량 : 증기발생기 취출유량(55.7t/h = 0.01 W_{FW})은 Flash Tank에서 습분리되어 증기(12.6t/h = 0.0022 W_{FW})는 5번 가열기를 거쳐 열교환기 배수탱크(HDT), 액체(43.1t/h = 0.0078 W_{FW})는 재생열교환기를 거쳐 응축기로 회수됨.

표 1. 950MWe급 WH형 원전 2차계통 취출유량 유량 (근거 : FSAR 및 P&ID)

항목 유량	유량 측정위치별 설계유량			
	주증기 유량	FI-406	FI-510	FI-406,510 합계
1% Blowdown 유량	12264097 Lb/Hr	27,866 Lb/Hr	95,034 w	122,900 w
	5562.9 tone/h	12.6 t/h	43.1 t/h	55.7 t/h
	1545.2kg/s	3.5 kg/s	12.0 kg/s	15.5 kg/s
3.4% Blowdown 유량	12200299 Lb/Hr	94744 Lb/Hr	323116 Lb/Hr	417860 Lb/Hr
	5534 tone/h	43.0 t/h	146.5 t/h	189.5 t/h
	1537.2 kg/s	11.94 kg/s	40.7 ℓ/s	52.65 kg/s

나. 응축기 영역

$$\begin{aligned} \text{물질량 관계식 : } W_{CEP} &= W_{LP} + W_{LPHTR} + W_{RHEBD} \\ &= 0.511 W_{MS} + 0.148 W_{MS} + 0.078 W_{MS} = 0.666 W_{MS} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{여기서, } W_{CEP} &= \text{응축수 펌프 유량 (3709.7 t/h)} \\ W_{LP} &= \text{저압터빈 응축수 유량 (2841.8 t/h)} \\ W_{LPHTR} &= \text{저압가열기 회수 유량 (824.8 t/h)} \\ W_{RHEBD} &= \text{취출수중 기화탱크 액체유량 (43.1 t/h)} \end{aligned}$$

1) 유입(Input)

저압터빈 끝단까지 통과한 수증기는 응축기에서 응축되어 Hotwell에 모이는데 유량은 (2841.8t/h = 0.5058 W_{FW})과 저압터빈의 여러단에서 추기된 증기가 1,2,3,4번 열교환기를 가열 후 응축기로 회수되는 유량(824.8t/h = 0.148 W_{FW}), 그리고 재생열교환기 및 탈염기를 경과한 취출수 유량(43.1t/h = 0.0078 W_{FW})들로 구성됨. (보충수 유량은 그 양이 적고 화학적 영향이 적으므로 무시)

2) 유출(Output)

Hotwell의 응축수는 펌프에 의해 CPP를 통과하게 되고, CPP 운전조건에 따라 우회하기도 한다. 응축수 유출펌프에 의한 저압급수 전체유량은 (3709.7t/h = 0.666 W_{FW})임.

다. 열교환기 배출탱크 영역

$$\begin{aligned} \text{냉각수 질량 관계식 : } W_{MSR} &= W_{DT} + W_{FV} \\ &= 0.341 W_{MS} + 0.00227 W_{MS} = 0.343 W_{MS} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{여기서, } W_{MSR} &= \text{가열기 배출펌프 유량 (1909 t/h)} \\ W_{DT} &= \text{주증기 배출탱크 유량 (1896 t/h)} \\ W_{FV} &= \text{기화탱크 수증기 #5번가열기 통과유량 (12.6 t/h)} \end{aligned}$$

1) 유입(Input)

HDT로 유입되는 물은 고압터빈 여러단에서 추출되는 증기가 MSR, 6번 열교환기, 5번 열교환기 등을 거친후 응축(1896t/h = 0.341 W_{FW})되어 HDT로 모인다. 그리고, SG 취출수는 Flash Tank에서 습증기 분리되어 증기는 5번 열교환기를 거쳐(12.6t/h = 0.00227 W_{FW}) HDT로 유입된다.

2) 유출(Output)

HDT 물은 Heater Drain 펌프에 의해 급수펌프입구로 공급(1909t/h = 0.343 W_{FW})됨.

3. 불순물(Na)의 질량수지식

가. 증기발생기 영역

평형상태하에서 불순물의 잠복현상은 고려하지 않고, 증기발생기 습분동반물을 설계치인 FSAR의 0.25%, 취출유량을 정상값인 주증기의 1% 로 하였을 때 질량관계식 및 농도 비율은 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned} \text{Na 질량 관계식 : } Na_{FW} &= Na_{MS} + Na_{BD} \\ Na_{FW} &= 0.2 Na_{FW} + 0.8 Na_{FW} \\ &(\text{SG Carryover 0.25\%, SG BD 1.0\% 일 때}) \end{aligned}$$

즉, 각 계통수의 Na 농도비는 $C_{FW} : C_{MS} : C_{BD} = 1 : 0.2 : 80$ 이다.

- 1% 취출시 급수 Na가 1 ppb이면 주증기는 0.2ppb이고, 취출수 Na는 80ppb임.
- 증기발생기 습분동반물을 0 %, 취출유량을 비정상값인 주증기의 3.5% 로 하였을 때 질량 관계식 및 농도 비율은 다음과 같이 계산됨.

$$\text{Na 질량 관계식 : } Na_{FW} = Na_{MS} + Na_{BD} = Na_{BD}$$

즉, 각 계통수 Na 농도비는 $C_{FW} : C_{MS} : C_{BD} = 1 : 0 : 28.5$ 이며, 취출수 불순물 농

도 계산식 : $C_{BD} = \frac{C_{FW}}{BD_{Rate}}$ 으로부터 구해진다. 1%에서 3.5% 로 취출율을 높이면, 불순물의 농도를 1/3로 낮출 수 있다.

나. 증기발생기 탈염기 입구 영역

증기발생기 취출수의 수질이 가장 나쁜 경우는 증기발생기 습분동반이 없고, 취출유량이 적을 때다. 그리고, 증기발생기 탈염기에 유입되는 수질의 불순물 농도는 Flash(기화)탱크에서 습분분리시켜 열을 회수하므로 농축되어 더 높아지는데, 그 비율은

$$C_{BDIX\text{입구}} = C_{BD} \frac{SG\text{취출유량}}{BD\text{액상유량}} = 1.3 C_{BD} \text{ 이다.}$$

다. 응축기 영역

저압터빈을 거친 증기와 추가된 일부 증기는 저압가열기를 거친 후 응축기에 모인다. 응축기로 모이는 응축수는 증기발생기와 MSR에서 2차레나 불순물을 증발분리 했기 때문에 가장 농도가 낮은데, 두 계통의 습분동반율이 0.25%라 할때, 농도는 증기발생기보다 6백만분의 1 (0.0025×10^{-2})로 감소된다.

따라서, 응축수에 유입되는 불순물은 증기발생기 탈염기를 거친 처리수와 응축기 누설로 인한 해수의 유입이 있을 수 있다. 응축기 누설이 없다고 할 때, 예상되는 응축수의 불순물 농도는 다음과 같다.

$$Na \text{ 질량 관계식 : } Na_{CEP} = Na_{LP} + Na_{BDIX\text{출구}} = Na_{BDIX\text{출구}}$$

$$\begin{aligned} \text{물질량 관계식 : } W_{CEP} &= W_{LP} + W_{LP\text{HTR}} + W_{RHEBD} \\ &= 0.511 W_{MS} + 0.148 W_{MS} + 0.0078 W_{MS} = 0.666 W_{MS} \end{aligned}$$

즉, 증기발생기 취출수 탈염기의 출구수(1% 취출시)에서 누설되는 Na가 CEP 에선 거의 83배로 희석된다. 탈염기의 제염계수를 보수적으로 보아 10이라 할 때에는 CEP의 불순물 농도는 증기발생기 수질의 1/833 이다. 즉, Na에 대한 수질 조치준위 3단계는 20 ppb 인데, SG 탈염기의 제염계수가 10이면 CEP의 Na 농도는 0.024 ppb 이다. 이 관계식으로부터 발전소의 CEP 출구 Na 농도가 탈염기 후단농도 1/833 보다 크다면, Na의 해수 누설을 의심해 보아야 한다.

라. 열교환기 배수탱크 영역

증기발생기를 통해 나온 증기는 고압터빈을 회전시킨후 습분재열기를 거쳐 MSR 배수탱크에 모인다. 습분동반된 불순물은 응축수에 희석되어 열교환기 배수탱크에 모인다. 이때의 불순물 농도는 증기발생기 Flash 탱크에서처럼 농축된다.

$$C_{HDT\text{출구}} = C_{MS} \frac{MS\text{유량}}{MSR\text{배수유량}} = 2.92 C_{MS} = 0.583 C_{FW} = 0.0073 C_{BD}$$

만약 증기발생기가 건전하여 습분동반되는 양이 매우 적다면, 무시할 수 있겠으나, 실제 국내 원전의 습분동반률 측정결과 범위는 대개 0.1 % 정도이기 때문에 무시할 수 없는 양이며, 습분동반된 불순물은 취출탈염기와 CPP 탈염기를 거치지 않기 때문에 제거되지 않고 순환한다. 따라서, 원전 수질관리시 탈염기의 성능에도 불구하고, 증기발생기 수질이 개선되지 않는다면 SG의 습분분리 능력도 검토해 봐야 할 것이다.

4. 연속운전시 불순물 Na 제거능 평가

원전 2차 계통의 물은 순환된다. 즉 2차 계통 물이나 증기가 외부로 새지 않으면 응축수 저장탱크의 물을 필요하지 않는다. 만약 2차계통내에 불순물이 존재하면, 재순환되면서 증기발생기 탈염기 또는 CPP 탈염기에서 제거된다. 이를 평가하기 위해, 앞에서 세운 물과 불순물의 농도식으로부터 순환중의 불순물 농도변화를 계산해 보았다. 계산결과는 입력인자들인 SG 습분동반량, 증기발생기 취출유량, SG 탈염기의 제염계수, CPP 탈염기 운전여부 및 제염계수 등에 따라 의존하므로, 가능한한 설계값 또는 운전결과로부터 얻은 자료를 활용하여 결과를 도출하였다.

가. 설계값 운전시 불순물 제거능 계산

먼저, FSAR사의 설계값인 증기발생기 취출율 1%, 제염계수 10(불순물 90% 제거), SG 습분율 0.25%, CPP 탈염기 우회운전(운전 없음)시 계통수가 1회 순환할 때마다 불순물의 농도는 0.4배로 줄어들었고, 4회 순환시 초기농도의 2.7%에 도달하였다. 이러한 경우에 맞는 경우는 발전소 상온정지 혹은 고온정지 상태에서 2차계통 수질정화 운전시 적용되는 모델이다. 2차계통 수질정화모델이 없으므로, 이 수식을 이용해서 수질정화운전에 활용할 수 있다.

표 2. 원전 2차계통 불순물 농도 계산값 -SG 습분동반율 0.25%, SGBD 취출율 1.0 % 조건

Cycle 회수 위치	BD IX D.F 10, CPP 우회운전시 기준 (%)			
	steam 1cycle 후	steam 2cycle 후	steam 3cycle 후	steam 4cycle 후
SG 주급수 입구	1.0	0.405	0.164	0.066
SG 주증기 출구	0.2	0.081	0.0329	0.0133
SG BD 출구	80	32.4	13.13	5.314
SG 탈염기 입구	104	42.12	17.12	6.91
SG 탈염기 출구	8.0	3.24	1.313	0.531
Hotwell 농도 (BDIX DF 10)	0.096	0.039	0.016	0.0064
열교환기 배수	0.584	0.237	0.096	0.0388
증기 cycle 후 SG 주증기 입구	0.405	0.164	0.066	0.027

나. 실제 운전시(CPP 탈염기 우회) 불순물 제거능 계산

실제 발전소 정상 운전중에는 증기발생기 습분동반율도 설계값보다 작고, 수질도 좋아서 취출수 유량이 설계값보다 적게 운전할수 있다. 이를위해 습분동반율값은 국내원전 실제 측정값 근처인 0.1%로, 취출유량은 시간당 20t/hr 부근인 0.4%, CPP 탈염기는 운전하지 않는다고 가정하여 순환수의 불순물 제거능력을 계산하였다. 계산결과는 계통수가 1회 순환할때마다 초기 농도의 66%정도였고, 4회 순환후 계통내 전체 농도는 초기농도의 1/4 로 낮아 졌다. 즉, 불순물이 외부로부터 유입되지 않는다면 방사능물질이 붕괴하는 것처럼 계통내 불순물 농도는 지수함수로 낮아진다.

다. Na 제거능 계산

Na에 대한 실제 발전소 정상 운전조건에서 제거능을 평가하여보았다. 습분동반율값은 0.1%, 취출유량은 0.4%(22.3t/h), CPP 탈염기는 50% 운전하고, Na의 제염능력도 50%(제염계수 2)로 아주 보수적으로 가정하였다. 계산결과는 계통수가 1회 순환할때마다 초기 농도의 87%정도였고, 10회 순환후 계통내 전체 농도는 초기농도의 1/5(21%) 로 낮아졌으며, 20회 순환후면 초기농도의 1/20정도(5%)였다. Na의 혼상탈염기 실제 제염계수는 10이상이므로, 계통의 Na 제거 속도는 아래 표의 값보다 훨씬 빠르다.

표 3. 원전 2차계통 불순물 농도비(%) 계산값 - 습분동반율 0.1%, SGBD취출률 0.4 % 조건

Cycle 회수 위치	BD IX D.F 10, CPP 우회운전시 기준			
	steam 1cycle 후	steam 2cycle 후	steam 3cycle 후	steam 4cycle 후
SG 주급수 입구	1.0	0.659	0.4345	0.286
SG 주증기 출구	0.2	0.132	0.0869	0.057
SG BD 출구	200	131.9	86.91	57.2
SG 탈염기 입구	260	171.5	112.9	74.36
SG 탈염기 출구 (BDIX DF 10)	20	13.2	8.69	5.72
Hotwell 농도	0.24	0.158	0.0104	0.0686
열교환기 배수	1.46	0.963	0.634	0.418
증기 cycle 후 SG 주급수 입구	0.659	0.4345	0.286	0.188

표 4. 원전 2차계통 Na 농도비(%) 계산값 (취출수 농도 기준)

(기준 : 취출탈염기 제염율 0%, CPP 탈염기 2대 운전, 제염율 50% 가정)

Cycle 회수 위치	습분 c/o 0.1%, BD 0.4 % 기준			
	steam 1cycle 후	steam 2cycle 후	steam 10cycle 후	steam 20 cycle후
SG 주급수 입구	1.0	0.8685	0.244173	0.059621
SG 주증기 출구	0.2	0.1737	0.048835	0.011924
SG BD 출구	200	173.7	48.83467	11.92412
SG 탈염기 입구	260	225.81	63.48507	15.50136
SG 탈염기 출구 (BDIX DF 1.0)	260	225.81	63.48507	15.50136
Hotwell 농도	1.218	1.057833	0.297403	0.072618
CPP출구평균농도	0.913	0.792941	0.22293	0.054434
열교환기 배수	0.7592	0.659365	0.185376	0.045264
증기 cycle 후 SG 주급수 입구	0.8685	0.754292	0.212065	0.051781

5. Na 유입시 계통 농도 평가

위에서 평가한 결과, 외부로부터 Na의 유입이 없으면 계통내의 Na는 감소하여 0으로 수렴한다. 그러나 실제운전경험에 의하면 Na의 농도가 0으로 수렴하지 않는다. 이는 외부로부터 유입되거나 계통에서 누출되는 것이다. 외부유입원으로는 응축기의 누설시 해수 유입량은 해수중 염분의 함량으로부터 유도될 수 있다.

만약 응축기 세관의 파손으로 인한 해수 유입량 별로 CPP 운전조건에 따른 증기발생기 수질에 미치는 영향을 검토하면 다음과 같다.

가. 시간당 해수 100 g 유입 및 CPP 탈염기 우회 운전

CPP 탈염기를 우회한다는 것은 유입되는 Na가 모두 증기발생기로 들어간다. 이로 인해, SG 출구의 Na 농도와 Cl 농도 및 양이온전도도는 상승하는데, 그 경향은 다음과 같다.

NaCl 2.7g/Kg해수중에는 각각 Na 1.07g/Kg해수, Cl 1.65g/Kg해수가 들어있다. 만약 해수 유입이 시간당 100g이라면, CEP 후단의 Na는 $1.07\text{g}/\text{Hr} \div 3710 \text{ t}/\text{Hr} = 0.288 \text{ ppb}$ 미며, Cl은 0.435 ppb 이다.

이 정도 농도는 정상적인 CEP 출구의 농도보다 매우 높으므로, 응축기 누설시 즉시 확인할 수 있다. 그리고 복수펌프 출구수 수질제한치($\text{Na} \leq 1\text{ppb}$, $\text{Cl} \leq 10\text{ppb}$) 보다 1/4~1/20 수준이다. 수질기준치로부터 유추하면 시간당 400g 의 해수 누입시에도 복수기 수질기준은 만족할 수 있다.

만약 이런 세관누설시 유입된 Na 또는 Cl은 증기발생기에서 농축되어 농도가 더욱 상승하는데, 각각 증기가 0.1% 습분 동반하고, 취출유량이 0.4% 일 때 취출수의 농도는 80배로 증가하여 각각 23ppb Na, 34.8 ppb Cl로 상승한다. 이 농도는 국내 원전 증기발생기 수질 정상화를 위해 조치 개시치를 넘게 된다. 따라서 미세한 누설(시간당 100g은 2초당 1방울에 상당)이라도 증기발생기 수질을 비정상 상태로 전이시킨다. 혹시 CPP 전유량 운전으로 증기발생기 수질을 유지한다는 의견을 제시할 수 있으나, 복수기 튜브의 누설 확인 방법은 CPP를 20%(5대 CPP중 1대 우회 정지)만 우회(해수중 20%만 SG 유입)하여도 증기발생기 취출수중 Cl 농도는 약 7 ppb 까지 상승할 수 있다. 발전소 경험에서 증기발생기 수질 불량을 해수 누설로 의심이 가는 경우에는 본 내용의 경우와 비교하여 보면 증상 해결에 단서가 될 수 있을 것이다.

나. 보충수(복수 저장수조) 유입

분석대상 원전의 주요 계통의 수질기준은 다음과 같다.

표 5. 복수저장조수(CST) 및 주요 계통의 수질기준

계통 항목	복수저장수	주증기	복수펌프	CPP 출구수	주급수	증기발생기
나트륨이온	≤ 10	≤ 3.0	≤ 1	≤ 1.0	≤ 3.0	≤ 20
염산 이온	≤ 10	≤ 3.0	≤ 10	≤ 1.0	NA	≤ 20

정상운전중 CST로부터 보충수 유입 및 유출은 있으나, 그 양이 작고 불순물 기준농도가 10ppb 정도이고 실제농도는 1ppb 이내이므로 CST로부터 불순물이 주로 유입된다는 이유가 되지 않는다.

다. 주입 약품(ETA 또는 하이드라진)내 불순물 유입

국내원전에 쓰이는 화학약품의 종류 및 품질 규격은 다음과 같다.

표 6. 원전 2차측 화학약품의 종류 및 품질 규격

계통 항목	함량(%)	Na 제한치 (ppb)	Cl 제한치 (ppb)
ETA	85	≤100	≤600
암모니아	28	NA	≤300
하이드라진	35	NA	≤5000

계통에 주입하는량은 계통에서 소모되는량과 같으므로 소모되는 곳은 SG취출탈염기와 CPP 탈염기이다. 또한 소량이지만 계통수 누출 혹은 약품 분해로 인한 감소량은 미약하므로 평가에서 제외한다. 여러 가지 운전조건에서 각각 탈염기의 약품 제거율은 90%로 가정하고, CPP의 탈염기 운전 유량을 50%라 가정할 때 각각의 제거량은 다음과 같다.

표 7. CPP 탈염기의 불순물 제거량

계통 항목	SG 취출수 (ppb)	복수기 출구 (ppb)	주급수 (ppb)	SG 탈염기 제거율 (1%취출)	CPP탈염기 제거율	사용량 (100% 순도기준)
ETA	3000	1400	1920	150g/hr	2337g/hr	2487g/hr
암모니아	230	260	221	12.8g/hr	434g/hr	NA
하이드라진	42	분석 안함	52	2.34g/hr	NA	292g/hr

사용량중의 불순물 농도는 약품의 구입시 검수 제한치라 가정하고, 정상운전중 증기발생기 취출수 수질에 미치는 영향을 평가한 결과를 다음표에 계산하여 보았다.

표 8. 약품 제한치 주입시 SG 수질 영향 (SG 에서 불순물 80배 농축 기준)

계통 항목	사용량 (추정값임)	Na의 SG 수질 영향	Cl 의 SG 수질 영향
ETA	2920g/hr	0.00416ppb	0.0249ppb
하이드라진	834g/hr	NA	0.05937ppb
암모니아	NA (정상운전시 하이드라진 분해생성물임)		

계산결과, 약품중의 불순물인 Na와 Cl의 농도 기준은 ppm 단위이며, 화학약품의 주입 농도를 ppm 수준으로 주입하기 때문에 약품중 불순물이 전체 수질에 미치는 영향은 미약하다. 그러나, Cl의 농도는 0.1 ppb 수준으로서 정상운전중 Cl의 농도인 0.2 ppb 수준에 근접한다. 따라서, 농도가 낮더라도 연속하여 주입하게 되고, 증기발생기내 비휘발 농축되므로 수질을 악화시킬수 있는 것이다. 만약 해수 누설 증상이 없는데, SG의 수질중 Cl의 농도가 높으면 주입약품의 불순물 함량(검수 기준은 만족하더라도)이 높을 수 있다. 이러한 약품중의 불순물 영향을 줄이려면 ETA의 약품중 불순물 농도를 줄이거나, 계통 탈염기에서 제거하지 않고 재순환 시킬수 있도록 운전하면 가능하다. 약품중의 농도관리는 약품생산 공정에서 정해지므로 구입자의 노력으로 저감시키기가 어렵다. 대안으로서 탈염기를 사용하지 않으면 약품주입량이 줄게 되고, 탈염기를 운전하더라도 포화 운전하면 후단에서 누출되어 약품주입효과와 같아서 불순물 유입을 방지하여 계통 수질향상에 긍정적인 결과를 얻을 수 있다.

라. 탈염기 불순물 누설로 인한 유입

2차계통의 탈염기는 취출탈염기와 CPP 탈염기로 구성되는데, 취출탈염기는 재생 사용하지 않고, CPP 탈염기는 재생하여 사용한다. 원전에서 사용하는 탈염기용 수지는 원자력 등급으로서 일반 공업용보다 Cl, Na 등의 잔류농도를 낮은 제품이다. 국내 원전에서 사용하는 수지에 대한 기술규격은 아래 표와 같다. 규격에 의하면, 양이온 수지인 경우 H site가 최소 99%인데, 나머지는 1% site는 다른 양이온이 차지하고 있는 것이다. 이들 양이온은 불순물인 Na, Ca, Mg 등이 가능하지만, 재생하여 활용하는 CPP인 경우 대부분이 음이온수지의 재생약품인 NaOH 사용시 오염되는 것으로 알려져 있다. 즉, 2차계통의 양이온 수지에는 최대 1% 정도가 불순물로 오염되어 있으며, 탈염기 사용시 후단의 불순물은 계통수가 통과할 때 밀려나 계통내로 유입되어 오염원이 될 수 있다. 탈염기 충전후 사용 초기의 탈염기 후단에서 불순물 농도는 수지의 제염계수 이하 또는 계통수가 탈염기 수지를 우회하여 빠져나오는 것이 아니라 오염된 불순물의 누설이다.

그리고, ETA 혹은 암모니아가 탈염기에 포화되어 가면, 주로 출구의 Na 농도가 증가하는 경향을 보이는데, 이 것도 오염된 수지로부터 물의 수소이온(H⁺로서 10의 역지수승(pH)) 농도보다 ETA 혹은 암모니아가 약간 더 강하게 불순물들을 밀어내는 경향이 강해서 출구 농도가 증가하는 것이다. 현장 경험에 의하면, H-형 수지가 암모니아-형 수지로 포화되면서 Na의 농도는 2~4배 증가하는 것으로 알려졌다. 즉, 약품주입시 불순물의 정확한 농도와 포화온전시 불순물 유출량의 정확한 측정이 필요하지만, 발전소 경험에 의하면 취출수 탈염기가 ETA로 포화되어도 출구에서의 Na 농도는 운전중 입구농도와 비슷한 수준인 1~2 ppb 미만으로 알려졌다. 이는 다시 복수기를 거친 후 86배로 희석되어 복수의 Na 농도를 0.01ppb 상승시키나 다시 CPP에서 제거될 확률이 CPP 운전비율에 비례(100% 운전하면 100%제거, 50% 운전중이면, 50% 제거)한다. 계통수가 몇 회 순환하면서 누설된 Na는 취출탈염기 입구에서 포획되며, 탈염기 후단의 오염된 Na가 ETA로 밀려난 후 농도가 떨어지면 누출되는 Na 농도가 낮아지므로, 계통 수질은 보다 더 나아지게 된다.

표 9. 국내 원전 탈염기 수지 기술 규격

항 목	양이온수지 기술 규격
1. Type	Strong Acidic Jetted Cation Exchange resin, Gel
2. Matrix	Polystyrene-Divinyl Benzene Copolymer
3. Harmonic Meansize(mm)	0.6~0.7
4. Water Content(%)	37~43(H form)
5. H site %	min. 99

항 목	음이온수지 기술규격
1. Type	Strong Basic type 1, Jetted MR
2. Matrix	Polystyrene-Divinyl Benzene Copolymer
3. Harmonic Meansize(mm)	0.65~0.68
4. Water Content(%)	70~75(OH form)5
5. OH site %	min. 95
6. Cl site %	max. 0.5
7. CO ₃ site %	max. 5.0

6. 결 론

- 평형상태하에서 불순물의 잠복현상은 고려하지 않고, 증기발생기 습분동반률을 설계치인 FSAR의 0.25%, 취출유량을 정상값인 주증기의 1% 로 하였을 때 각 계통의 농도비는 $C_{FW} : C_{MS} : C_{BD} = 1 : 0.2 : 80$ 다.
- 증기발생기 습분동반률을 0 %, 취출유량을 비정상값인 주증기의 3.5% 로 하였을 때 농도비는 $C_{FW} : C_{MS} : C_{BD} = 1 : 0 : 28.5$ 다.
취출유량에 비례해서 $C_{BD} = \frac{C_{FW}}{BD_{Rate}}$ 불순물의 농도는 낮아지는데, 1%에서 3.5% 로 취출율을 높이면, SG내 불순물 농도를 약 1/3로 낮출 수 있다.
- FSAR 설계값인 증기발생기 취출율 1%, 제염계수 10, SG 습분동반율 0.25%, CPP 탈염기 우회운전 가정시 계통수 1회 순환할 때마다 불순물의 농도는 0.4배로 줄어든다. 즉 외부 불순물 유입이 없을 때 SG 수질은 계속 좋아진다.
- Na에 대한 실제 발전소 정상 운전조건인 습분동반율값 0.1%, 취출유량 0.4%(22.3t/h), CPP 탈염기 50% 운전, Na의 제염계수 2(제염능력 50%)정도로서 아주 보수적인 조건하에서 제거능 계산결과는 계통수가 1회 순환할 때마다 초기 농도의 87%정도였고, 10회 순환후 계통내 전체 농도는 초기농도의 1/5(21%) 로 낮아졌다. 즉, 순환할 때마다 수질은 정화되었다.
- 2차계통의 양이온 수지에는 최대 1% 정도가 불순물로 오염되어 있으며, 탈염기 사용시 후단의 불순물은 계통수가 통과할 때 밀려나 계통내로 유입되어 오염원이 될 수 있다. 탈염기 충전후 사용 초기의 탈염기 후단에서 불순물 농도는 수지의 제염계수 저하 또는 계통수가 탈염기 수지를 우회하여 빠져나오는 것이 아니라 오염된 불순물의 누설이다.

참고 문헌

1. PWR Secondary water chemistry Guidelines Rev. 5 EPRI
2. 국내 대표적 WH 원전 P&ID
3. 고리 1호기 에탄올아민(ETA) 적용 연구(최종보고서) KERPI TR.97CS13.S999.754
4. PWR Advanced Amine Application Guidelines Rev. 2 EPRI TR-102952-R2. 1997
5. Sodium Leakage From condensate Polishers Under Alternate Amine Chemistry EPRI TR-104299. 1994
6. Sodium Chloride Hideout in a simulated Steam Generator Tube and Tube Support Plate Crevice EPRI TR-110803(Interim Report) 1998
7. PWR Molar Ratio Control Application Guidelines V1. EPRI TR-104811-V1,V2,V5 1995
8. Steam Generator Blowdown Demineralizer-Waste Cost Reduction Process Options EPRI TR-107199. 1996
9. Nuclear Plant Design and Modification Guidelines for PWR Steam Generator Reliability EPRI NP-7380 1991

그림 1. 국내 대표적 WH 원전 2차계통 Flow Balance(취출률 1% 기준)

