

원자력발전소 급수계통 부식전위 감시 시험

Nuclear Power Plant Feedwater Train Electrochemical Corrosion Potential Monitoring Test

최경식, 정한섭, 김홍덕
한국전력공사 전력연구원, 대전시 유성구 문지동 103-16

요 약

발전소 기동 및 정상운전 중 급수 계통 후단에서 급수의 산화환원 분이기를 정량적으로 측정하고 최적의 하이드라진 농도를 설정하기 위해 영광원전 3호기에 ECP 측정 기술을 적용하였다. 기준 전극으로는 Ag/AgCl 외부 기준전극을 사용하였다. 전극 전해 용액으로는 KCl 대신 순수를 사용하였으며 고온의 시험 조건에서도 매우 안정적인 전위를 유지 할 수 있었다. 절대 기준전위는 전극 품질 시험에서 나온 값을 사용했다. 영광 3호기 정상운전중 하이드라진 농도는 약 140ppb 이다. 하이드라진 농도를 50에서 200ppb까지 변화를 주어 Pt, Alloy 600 및 탄소강에 대한 ECP를 측정하였다. 이들 3가지 종류의 ECP 값은 하이드라진 농도 변화에 영향을 받지 않았으며, 고온부 취출수로부터 채취한 슬러지의 %마그네사이트는 96% 이상을 유지하였다. 시험기간 동안 복수기 후단의 DO농도는 약 3ppb였고 급수 쪽은 0.1 ~ 0.4ppb 였다. 본 연구에서 하이드라진의 농도가 최소한 50ppb 이상이면 환원성 분이기를 확보할 수 있다는 결론을 도출하였다. 최근 200°C 이상의 고온에서 고 농도 하이드라진은 탄소강 구조물의 FAC(Flow Accelerated Corrosion)를 가속화시킨다는 증거들이 발전소와 실험실 데이터로부터 힘을 얻고 있다. 2차 급수계통에서 최적의 하이드라진 농도는 환원성 분이기가 확보되는 범위 안에서 최대한 낮추는 것이 바람직하다.

Abstract

The ECP measurement technique was applied to one of YoungGwang nuclear power plants unit 3(YGN 3) in order to define the extent of oxidizing and reducing environment quantitatively in the final feed water during start up and normal operation, and then to define optimum hydrazine concentration in the feed water. Ag/AgCl external reference electrode was used for the measurement program. The salt bridge was filled with pure water rather than KCl solution. Very stable reference potential could be maintained in high temperature test condition by filling pure water. The absolute reference potential value was determined by a separate qualification test. The hydrazine concentration of YGN 3 in normal operation is maintained about 140ppb. ECP of platinum, Alloy 600 and carbon steel electrodes was monitored while the hydrazine concentration

was varied between 50 and 200 ppb. It was found that ECP of the three different electrodes was not affected by the hydrazine concentration, and that %magnetite was maintained above 96% in the sludge sampled in the blow down line from hot leg side. The dissolved oxygen content was around 3 ppb in condensate and 0.1~0.4 ppb in final feed water. It is concluded in this study that the reducing environment can be guaranteed when the hydrazine concentration maintained above 50 ppb. Firm evidences are available currently from both plant experience and laboratory test data that high hydrazine concentration causes accelerated FAC (flow accelerated corrosion) of carbon steel components in high temperature above 200°C. It is suggested that the optimum hydrazine concentration in the feed water be defined as the possible lowest range where reducing atmosphere can be guaranteed.

1. 서 론

부식전위(ECP: Electrochemical Corrosion Potential)는 전열관의 부식손상에 매우 큰 영향을 미치는 중요한 변수의 하나로서, 현행 발전소에서 적용하고 있는 수처리 기술은 전열관의 부식전위를 수소환원성 환경으로 유지시킴을 원칙으로 하고 있다. 이를 위한 처방으로 EPRI 2차계통 수화학 지침서에서 권고하는 사항은 다음과 같다[1].

- 복수의 용존산소 농도를 10 ppb 이하로 유지한다. (Action Level 1)
- 급수의 hydrazine 농도를 최소한 복수 용존산소 농도의 8배 이상, 그리고 20 ppb 이상으로 유지한다. (Action Level 1)
- Action level과는 별도로 원전 고유의 최적 hydrazine 농도를 설정할 것을 권고하고 있으며, 구체적인 권고 내용은 다음과 같다.
 - 급수의 hydrazine 농도를 100~500 ppb 범위에서 원전 고유의 최적 농도를 설정. (취출수 슬러지의 %magnetite를 95% 이상 유지.)
 - 원전 고유의 최적 hydrazine 농도를 설정하기 위하여 급수와 취출수의 슬러지 %magnetite 분석과 부식전위 감시시험 수행을 고려.

그러나 과도하게 높은 hydrazine 농도를 유지할 경우 폐수처리와 condensate polisher 부하가 증가하는 등의 문제가 있을 뿐만 아니라, 슬러지 양의 증가 및 sulfate ion의 환원에 따른 전열관 부식 증가 등의 부작용도 우려할 수 있다. 앞서 서론에서 언급하였듯이 최근 연구결과에 따르면 200°C 이상 고온에서 하이드라진 농도가 높을수록 탄소강 배관의 FAC(Flow Accelerated Corrosion)가 증가한다는 것이 기정 사실로 확인되고 있다.[2] 따라서 최적 hydrazine 농도를 설정하는 것은 기술적인 의미가 있다.

또한, 원전 O/H 후 재기동시 정상가동 상태보다 발생하는 슬러지의 절대량이 많

을 뿐만 아니라 슬러지의 산화상태도 높다는 사례가 보고되고 있다. 따라서 최근에는 재기동시 산화성환경 유입에 따른 전열관 부식촉진 가능성에 대한 우려가 제기되고 있는 바, 재기동시 산화환원상태를 정량적으로 진단하는 것도 기술적으로 의미가 있다.[3]

급수라인에 ECP 감시 장치를 설치하여 Pt, Alloy 600 전열관 재료, 탄소강 전극에 대한 ECP 값을 직접 측정함으로써 증기발생기로 유입되는 급수의 산화환원 환경을 직접 정량적으로 감시할 수 있다. Pt 전극의 ECP 값은 급수의 산화환원전위(redox potential)를 나타내고 Alloy 600 전극은 증기발생기 내부 전열관의 ECP 값을 유추하는데 활용할 수 있다. 스텐레스강 또는 탄소강 전극의 ECP 값은 참고 자료로서 의미가 있다.

증기발생기 가동환경에서 화학적으로 안정한 철산화물은 magnetite(Fe_3O_4)이다. 그러나 복수의 용존산소에 의해서 일부 철산화물은 magnetite보다 산화 상태가 높은 hematite(Fe_2O_3) 또는 다른 산화물 상태로 산화된다. 즉 급수계통이 과도기적인 상태로 충분한 환원성 환경을 확보하지 못하기 때문에 증기발생기로 유입되는 철산화물이 100% 모두 magnetite 상태로 존재하지 않고 일부는 산화상태가 높은 산화물로 존재한다. Hematite와 같이 산화상태가 높은 산화물이 증기발생기로 유입되면 결국은 모두 magnetite로 환원되며 이 과정에서 전열관의 ECP를 높임으로써 부식을 유발할 수 있다는 우려가 제기되고 있다. 따라서 슬러지의 %magnetite를 분석함으로써 급수 계통의 산화환원 상태를 간접적으로 진단할 수 있는 것이다. 정량적인 %magnetite는 슬러지를 포집하여 Mossbauer Spectroscopy를 이용하여 분석이 가능하다.

부식전위 감시기술은 이미 해외 원전에서 매우 많은 적용 사례가 있다. 적용 결과를 문헌에 발표한 사례만도 Oconee-2, St. Lucie-2, Commanche Peak-2, Ringhal-3&4, Bruce B-7, Pickering A-4 등 다수이다.[4] 대부분의 발전소에서 급수 배관의 계통수를 활용하여 부식전위를 감시하였으며, 급수 hydrazine 농도와 복수의 용존산소 농도를 변화시키면서 부식전위를 감시하였다. 하지만 그 결과들은 발전소에 따라 상당히 다양하여 부식전위가 복수 용존산소 농도와 급수 hydrazine 농도의 변화에 따라 매우 민감하게 변화하지만 또한 발전소 고유의 특성에 크게 의존한다는 결론을 얻을 수 있었다.

본 연구의 목적은 영광 3호기 ECP 감시시험 통해 2차 계통수의 최적 hydrazine 농도 설정과 계획예방정비 이후 재기동시 증기발생기로 유입되는 산화성환경 정도를 진단하는데 있다. 시험은 영광 3호기 5주기 운전 초기인 2000년 11월 22일 부터 2001년 1월 24일까지 하였다.

2. 실험 방법

가. 장치 설치 위치

부식전위 감시장치를 최종급수가열기 후단에서 증기발생기로 가는 30" 주배관에 달려 있는 1" drain line 끝단에 설치하였다(그림 1).

계통수가 1" drain line 분기점에서 ECP 감시장치까지 도달하는데 걸리는 시간은 약 16초가 소요되며 또한 분기점에서 S/G까지의 소요 시간은 약 24초가 걸린다. 따라서 부식전위 셀의 설치 위치가 급수배관의 실제 상황을 감시하기에는 미흡하지만, 차선책으로서 증기발생기로 유입하는 급수의 산화환원상태를 진단하는데 문제가 되지 않을 것으로 판단된다.[5]

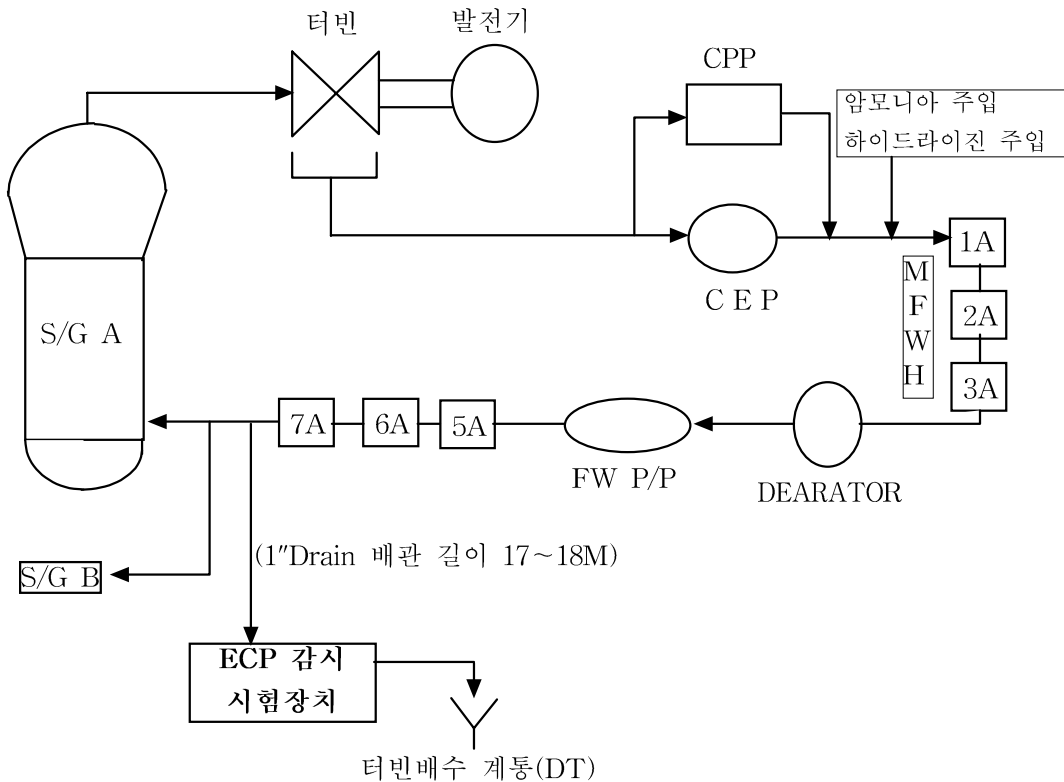


그림 1. ECP 감시장치 설치 위치 개략도

나. Autoclave 내 시험 조건 및 사용 전극

Autoclave의 기하학적인 모양과 크기는 그림 2에 잘 보여주고 있다. Autoclave 내의 압력은 시험 기간 중 1193psig ~ 1197psig를 유지하였으며, 온도는 223℃ ~ 224℃으로 거의 일정하였고 1" drain line으로부터 ECP 감시장치까지 급수가 도달할 때 온도 손실을 방지하기 위해 보온재로 1" drain line을 감싸주었다. 발전소 급수의

유속은 5m/s이며 ECP내의 유속은 0.7 m/s로 실현 가능한 범위 내에서 최대한 높은 유속으로 부식전위 감시시험을 수행하였다. 시편전극으로서는 Autoclave에 A-600, Pt, A-106 전극 3개를 수평으로 설치하였다. 기준전극은 2개를 수평으로 설치하였으며 이는 Autoclave내에 유속이 빠르기 때문에 이것에 의해 기준전극의 일부 기능이 장애를 일으킬 수 가 있으며 실제로 이런 경우가 발생하였다. 이런 이유로 나머지 하나를 대기용 전극으로 활용하기 위해서 2개의 기준전극을 설치하였다.

다. ECP 장치 구성

ECP 장치(그림 3)에서의 급수의 이동 경로를 살펴보면 1" drain line에서 유입된 2차 계통수는 Autoclave 쪽으로 연결된 1" 배관과 각종 계측장치가 있는 1/4" 배관으로 각각 분기한다. 1"쪽으로 흐르는 급수는 Autoclave를 걸친 후 열교환기를 통과한 후 발전소 배수계통으로 방출된다. 1/4" 배관으로 가는 급수는 먼저 열교환기를 통과하여 온도가 30℃이하로 냉각되어 슬러지 포집기를 걸친 후 용존산소 계측기 및 용존수소 계측기를 통과한 후 하이dra진 계측를 최종적으로 통과하여 역시 배수계통으로 방출된다. 열교환기의 냉각원으로 터빈 2차계통 기기냉각수를 활용하였다.

슬러지 포집을 위해 1/4"배관에 Integrated sampler를 자체 제작하여 설치하였으며 필터는 0.45 μ m를 사용하였다.

라. 계측장치

계측장치로는 sensor port에 용존산소 측정기 (DO meter), 용존수소 측정기 (DH meter) 및 hydrazine 분석기를 설치하였으며 계측기에 필요한 적정 유량은 180ml/min을 유지하였다. 용존산소 측정기(DO meter)와 용존수소 측정기 (DH meter)는 스위스 Orbisphere Laboratories의 3600 series 제품을 사용하였으며 측정 최소 분해능은 각각 0.1ppb와 0.03ppb이다. Hydrazine 분석기는 Polymetron 사의 model 9186제품을 사용하였으며, 분해능은 0.2ppb이며, 측정범위는 0 ~ 500ppb이다. 계통수의 pH 및 전도도는 발전소 운전기간중에 거의 변하지 않을 것으로 생각되어, 발전소에서 기록하는 값을 이용하였다. 부식전위 감시 cell에 설치된 기준전극과 시편전극에서 나오는 전위값, 즉 부식전위는 electrometer를 사용하여 측정하였다. 이 electrometer는 입력 Impedence가 $\sim 100T\Omega$ 이상되는 미국 Kiethely Instrument사 제품을 이용하여 ECP를 측정하였다.

마. 시편 재료 및 기준전극

시험시편으로는 3가지 종류의 시편을 사용하였다. 증기발생기 튜브를 대표하는 Alloy 600, 산화환원 부식전위를 측정할 수 있는 Pt, PWR 원전 2차계통의 배관을 대표하는 A-106 GrB를 시편으로 사용하였다. 기준전극으로 Ag/AgCl 외부기준 전극을 사용하였다. 기준전극 내부의 전해질 용액으로 KCl 수용액을 사용하는 것이 보편적이다. 그러나 KCl을 사용하면 다공성 Zirconia plug를 통해 Cl 이온의 확산 이동 때문에

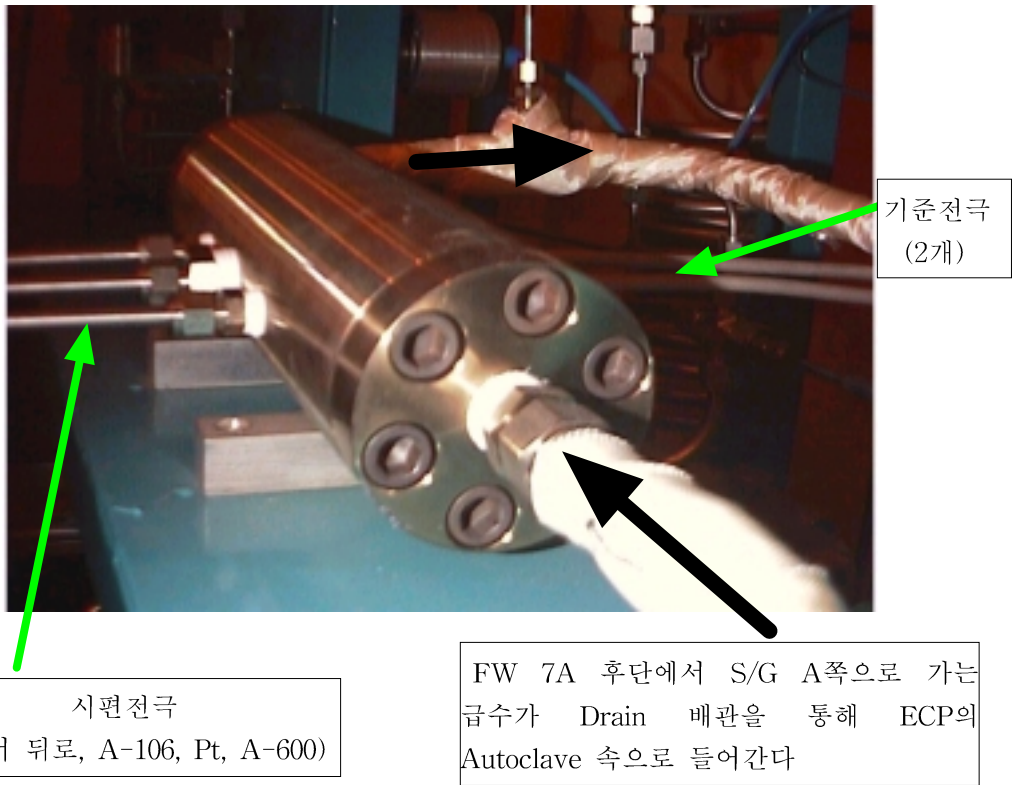


그림 2. Autoclave

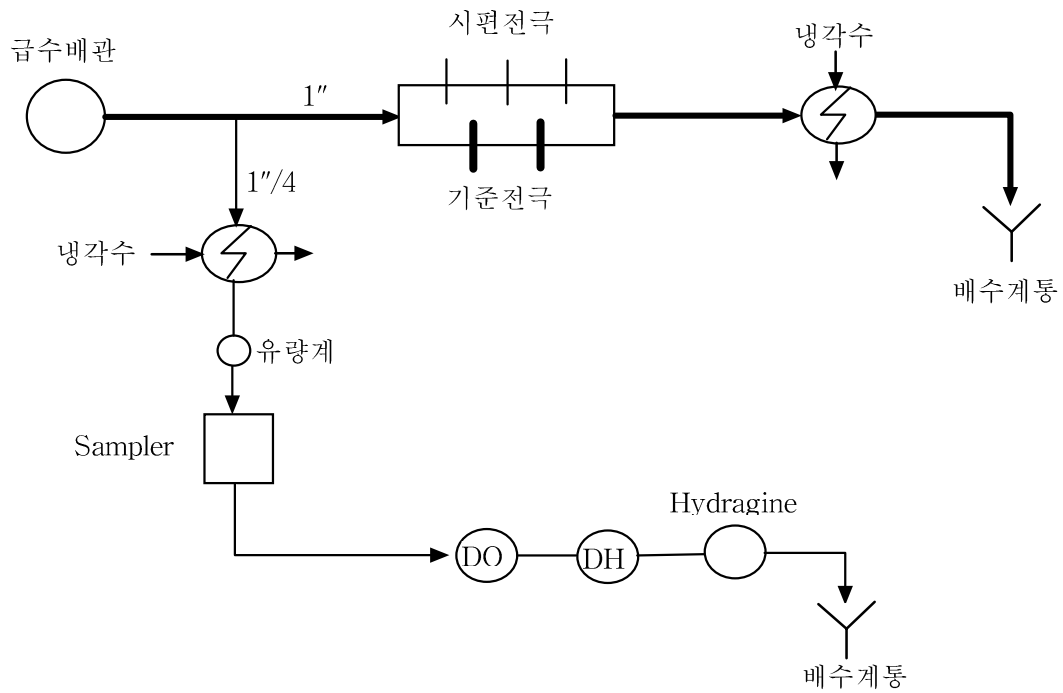


그림 3. ECP 장치 개념도

KCl의 농도가 변하고 따라서 고온에서 장기간 사용할 때 기준 전위 값이 서서히 변하는 drift 현상이 불가피하다. 전해질 용액으로 순수를 사용하면 AgCl 전극의 용해도 만큼 Cl 이온이 용해되면서 일정한 Cl 농도를 유지할 것으로 예상되기 때문이다. 실제로 검증시험을 통하여 drift를 억제할 수 있음을 확인하였으며 측정 결과를 다음 식을 이용하여 SHE(Standard Hydrogen Electrode)로 환산할 수 있음을 도출하였다. $V_{SHE(230^{\circ}C)} = \text{기준전극(Ag/AgCl)의 측정 값} + 186\text{mV}$

바. 데이터 저장 시스템

시편전극으로는 3개 종류의 전극을 사용하였으며 전위 측정을 1대의 electrometer를 이용해 동시에 측정할 수 없기 때문에 시간을 구분하여 차례로 측정하였다. 이를 위해 일정한 간격으로 입력 단자를 변경시켜주는 cycle converter를 사용하였다. cycle converter에서 나오는 신호를 데이터 저장 프로그램을 이용하여 노트북에 실시간으로 저장하였으며 최대한 전기적 잡음으로부터 영향을 받지 않도록 많은 노력을 하였다. 그 결과 데이터 저장 정확성을 매우 높은 수준으로 높일 수 있었다. DO, DH는 Digital 방식으로 하이드라진 농도를 A/D 방식으로 각각 노트북 및 PC에 실시간으로 저장하였으며, 기타 온도, 압력 등의 운전조건에 대한 데이터를 data recorder로 기록하였다.

3. 시험 주요 변수 변화 및 시험 결과

가. 하이드라이진 농도 변화에 따른 ECP(부식전위) 측정

영광 3호기 계통병입('00. 11. 11)이후 하이드라이진 농도 변화를 여러 단계로 나누어 실험하였다. 하이드라이진 농도를 변화시키기 전에 100% 출력('00.11.23) 후 약 27일간을 관찰하여 전극의 ECP 값이 안정되었음을 확인하였다. 정상운전 중 하이드라이진 농도인 140ppb에서 200ppb로 상승시킨 다음 6일간 계속 유지하면서 하이드라이진 농도 변화에 따른 ECP 값을 실시간으로 PC에 저장함과 동시에, S/G A의 고온관 샘플링 라인에 부착시킨 포집기를 통하여 슬러지를 포집하였으며, 또한 ECP 장치에 부착된 포집기로도 슬러지를 채취하였다. 그 다음 단계로 같은 방식으로 200ppb에서 50ppb로 하이드라이진 농도를 낮추어 ECP 값을 측정하였으며, 또한 슬러지를 포집하였다. 그후 50ppb에서 정상운전시 하이드라이진 농도인 140ppb로 다시 상승시켜 ECP의 값을 측정하였으며 슬러지를 포집하였다.

실험기간 중 하이드라이진 농도 변화가 상온 pH에 영향을 미치지 않음을 확인하였다. 실험 기간 동안 pH 9.4 ~ 9.5를 유지하였다. 용존산소(DO) 농도는 시험기간 내내 0.1~0.4 ppb로 유지되었으며 용존수소(DH) 농도는 ECP에 많은 영향을 줄 수 있는 변수로 N_2H_4 분해와 탄소강 부식 반응에서 생성되는 것으로 알려 졌으나 시험기간 중 측정 한계 0.03ppb이하로 유지되었다. 실험 변수인 하이드라이진 농도는 일단 안정한 값에 도달하면 그 이후의 농도변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

나. 하이드라진 농도 변화에 따른 ECP 값의 거동 및 변화 폭(ΔE)

N_2H_4 의 농도를 200ppb \rightarrow 50ppb \rightarrow 140ppb로 변화시킨 결과 그림 4와 5의 결과 그래프에서 알수 있는 바와 같이 6시간 후 ECP 값의 변화는 A-600은 -735.6mV에서 +6.7mV, Pt는 -667.2mV에서 +7.1mV, A-106은 -747.9mV에서 +3.8mV로 조금 + 방향으로 이동했다가 16시간이 지난 ECP의 값은 -735.6mV, -662.9mV, -747.5mV가 되었으며 시간이 경과함에 따라 변화 폭이 작아짐을 알수 있다. 결론적으로 하이드라진 변화에 따른 ECP 값의 변화는 거의 미미했다고 볼 수 있다.

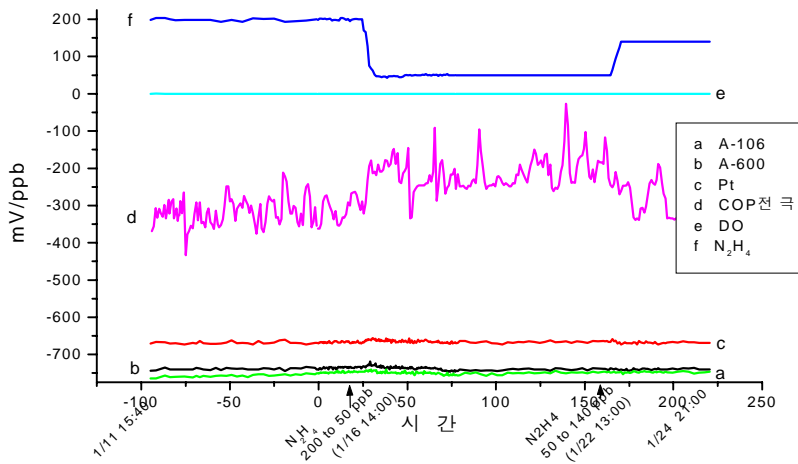


그림 4. 하이드라진 농도에 따른 ECP 값

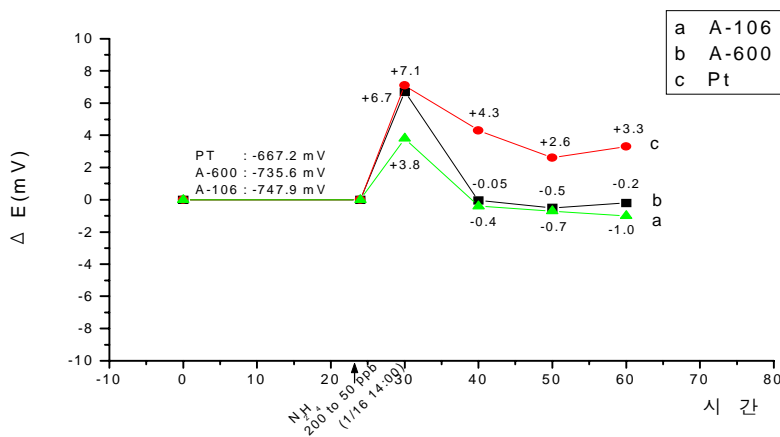


그림 5. 시간에 따른 ECP 값의 변화 폭(ΔE)

다. 슬러지 시료 %마그네타이트 성분분석 결과

'01.11.23 원전 출력 100% 돌입 1일전부터 한 달여간 증기발생기 A의 고온관으로부터 채취한 슬러지(표 1, HL-1 ~ HL-5)를 분석한 결과 표 1에서 알 수 있는 것과 같이 magnetite 성분비가 96% ~ 98% 까지 유지하고 있어 계획예방 정비 종료 후 발전소 기동 시 산소 유입에 의한 과도한 산화성 환경이 형성되지 않았던 것을 알 수 있으며, 이는 현행 발전소 Lay-up 운전이 적절함을 나타낸다.

하이드라이진 농도를 140ppb → 200ppb → 50ppb → 140ppb로 변화시켜도 증기발생기 A의 고온관 샘플링 라인에서 채취한 슬러지의 magnetite(Fe₃O₄) 성분비는 99% → 96% → 96% → 97%로 변화의 폭이 작은 것으로 밝혀졌다. 이는 하이드라이진 농도를 50ppb 까지 낮추어도 증기발생기 급수의 % magnetite가 95% 이상을 유지 하고있음을 보여주고 있다. 또한 ECP 장치에 부착된 포집기에서 채취한 슬러지의 magnetite(Fe₃O₄) 성분비는 100% → 97% → 95% → 95%로 변화 폭이 작은 것으로 밝혀졌다.

표 1. 슬러지 시료 %마그네타이트 성분분석 결과

(오차:HL시리즈=±2%, FW시리즈=±3%)

Sample ID	Description	Phase			비고
		Fe ₃ O ₄	α-Fe ₂ O ₃	γ-FeOOH	
HL-1	'00.11.22 ~ '00.11.29 11:30 1236 ℓ	98	1	1	100%출력 (11.23) N ₂ H ₄ :140ppb
HL-2	'00.11.29 11:30 ~ '00.12.05 13:45 2246 ℓ	97	3		
HL-3	'00.12.05 13:45 ~ '00.12.11 13:40 3145 ℓ	96	4		
HL-4	'00.12.11 13:40 ~ '00.12.19 14:00 4352 ℓ	98	2		
HL-5	'00.12.19 14:00 ~ '00.12.26 13:50 5370 ℓ	98	2		
HL-6	'00.12.26 13:50 ~ '01.01.03 10:50 6506 ℓ	97	2	1	
HL-7	'01.01.03 10:50 ~ '01.01.11 16:10 7709 ℓ	99	1		
HL-8	'01.01.11 16:10 ~ '01.01.16 13:58 8466 ℓ	96	4		200ppb
HL-9	'01.01.16 13:58 ~ '01.01.22 09:20 9347 ℓ	96	4		50ppb
HL-10	'01.01.22 09:20 ~ '01.01.29 10:05 10302 ℓ	97	3		140ppb

* HL : 수화학 2차 실험실의 S/G A BD 샘플라인에서 채취한 슬러지

Sample ID	Description	Phase			비고
		Fe ₃ O ₄	α -Fe ₂ O ₃	γ -FeOOH	
FW-1	'00.11.22 ~ '00.11.28 10:50 1260 ℓ	100			100%출력 (11.23)
FW-2	'00.11.28 10:50 ~ '00.12.05 14:10 2166 ℓ	100			
FW-3	'00.12.05 14:10 ~ '00.12.15 10:15 3110 ℓ	100			
FW-4	'00.12.15 10:15 ~ '00.12.21 17:20 4033 ℓ	96	4		N ₂ H ₄ :140ppb
FW-5	'00.12.21 17:20 ~ '00.12.29 13:30 4916 ℓ	96	4		
FW-6	'00.12.29 13:30 ~ '01.01.11 16:00 5283 ℓ	100			
FW-7	'01.01.11 16:00 ~ '01.01.16 13:10 6134 ℓ	97	3		200ppb
FW-8	'01.01.16 13:10 ~ '01.01.22 09:45 7122 ℓ	95	5		50ppb
FW-9	'01.01.22 09:45 ~ '01.01.29 10:25 8242 ℓ	95	5		140ppb

* FW : 부식전위 감시장비에서 채취한 슬러지

라. 종합 검토

하이드라진 농도 변화에 따른 ECP 감시 시험을 하는 이유 중에 하나는 발전소 마다 2차계통의 수화학적 환경과 각종 설비의 종류 및 유무에 따라 같은 하이드라진 농도에 대해 ECP 값이 서로 다르게 나올 수 있어, 같은 농도의 하이드라진을 주입했을 지라도 한 발전소의 급수가 수소환원성 분위기를 유지 할 수 있는가 하면 다른 발전소는 그렇지 않을 수 있기 때문이다.

영광 3호기에서 시험한 ECP 감시 시험은 2차계통 CEP DO 농도가 약 3ppb이며, 주급수가열기 7A 후단 배수배관에 연결된 ECP 장치의 DO농도는 0.1 ~ 0.4ppb로 DO농도가 매우 낮은 환경에서 실험하였다. 그림 5 그래프에서 하이드라진 농도를 200ppb에서 50ppb로 낮추었을 경우 16시간 후 A-600은 -735.6mV (-549.6mV_{SHE})에서 -0.05mV, Pt는 -667.2mV(-481.2mV_{SHE})에서 +4.3mV, A-106은 -747.9mV(-561.9mV_{SHE})에서 -0.4mV로 초기 + 방향으로 조금 이동했다가 시간이 경과함에 따라 변화 폭이 작아졌음 알 수 있었다.

이는 미국 St. Lucie-2의 실험 결과와 비교해 볼 때 많은 차이가 있다. 표 2는 해외 여러 원전에서 실험한 데이터를 나열한 표이다. St. Lucie-2 원전은 CEP 후단의 산소 농도가 표 2에서 보는 것 같이 실험중 7ppb에서 10ppb를 유지하였으며 하이

드라진 농도를 100ppb에서 30ppb 낮추는 경우 ECP의 차이는 A-600 인 경우 +55mV, Pt는 +50mV, Carborn Steel은 +40mV 상승하였다. 영광 3호기 경우 하이 드라진 농도를 200ppb → 50ppb로 많은 변화를 주었어도 ECP의 값은 거의 변화가 없었고 반면 St Lucie-2 경우 많은 변화가 있었다. 이러한 이유는 CEP의 DO 농도 대비 하이드라이진 농도비의 차이에서 기인한 것으로 판단된다. 영광 3호기는 CEP 의 DO 농도가 약 3ppb 였고 St Lucie-2는 10ppb 였다. 영광 3호기의 CEP의 DO 농도 대비 하이드라이진의 농도비를 계산하면 16.6 ~66.6, St Lucie는 4.2 ~ 10 이 다. 영광 3호기 실험은 그 만큼 농도비가 큰 영역에서 실험한 경우가 된다. St Lucie-2의 실험 결과를 그림 6 그래프로 나타냈는데 CEP 농도대 하이드라이진 농도 비가 작을수록 ECP의 변화 폭은 커진다. 예를 들어 N₂H₄/DO 비가 70/10에서 50/10 로 변하면 즉 DO농도 10ppb에서 N₂H₄ 농도를 70에서 50로 낮출 경우 ECP 값의 상승 폭은 약 +90mV 상승한다. 이는 매우 큰 폭의 변화이다. 반면 N₂H₄/DO 비가 작아지는 경우의 예를 들면 100/10 → 91/10 인 경우 변화폭은 약 + 10정도 뿐이 않된다. 이를 고려해볼 때 영광 3호기의 하이드라이진 농도 변화(200ppb→50ppb)에 대한 ECP 변화 폭이 작은 것은 St. Luice-2호기 실험결과와 잘 일치한다.

Commanch Peak-2의 경우 하이드라이진 농도를 30ppb로 일정하게 놓고 용존산 소의 농도를 5ppb → <2ppb로 낮추는 시험에서 A-600 경우 ECP가 무려 300mV 정도 차이가 난 것을 볼 수 있다. 이는 그림 3-5에서와 같이 ECP 값이 DO농도 3ppb를 경계로 급격하게 변화한 다는 실험 결과와 잘 일치한다.

Ringhal-4 원전 경우 하이드라이진 농도를 200ppb → 40ppb로 낮추는 경우 A-600 은 +12mV, Pt는 +20mV가 상승하였다. 그러나 용존산소의 농도와 pH가 기록되지 않아 어느 상황에서 실험이 이루어졌는 알 수 없어 ECP 변화 폭에 대한 평가는 불 가능하다.

표 2. 영광 3호기 ECP 값 및 해외 여러 발전소의 ECP 값 [3]

plant	temp. (°C)	pH	[N ₂ H ₄] (ppb)	O ₂ (ppb)		ECP (mV _{SHE})			
				FW	CEP	Pt	A600	SUS	CS
영광 3호기	230	9.4-9.5	200	0.1	3	-481.2	-549.6	NR	-561.9
영광 3호기	230	9.4-9.5	50	0.1	3	-476.9	-549.6	NR	-561.5
St. Lucie-2	220	9.2-9.9	30	NR	7	-450	-485	-575	-580
St. Lucie-2	220	9.2-9.9	100	NR	10	-500	-540	-600	-620
Ringhal-3	220	NR	70	NR	5	-550	NR	NR	NR
Commanch Peak-2	220	NR	30	5	NR	-440	-200	NR	-610
Commanch Peak-2	220	NR	30	<2	NR	-450	-500	NR	-610
Ringhal-4	220	NR	40	NR	NR	-485	-530	-530	NR
Ringhal-4	220	NR	200	NR	NR	-505	-542	-540	NR
Bruce B-7	165	NR	150	<1	5-8	-570	-570	NR	-730
Pickering A-4	165	NR	130-150	NR	6-10	-515	NR	NR	-730

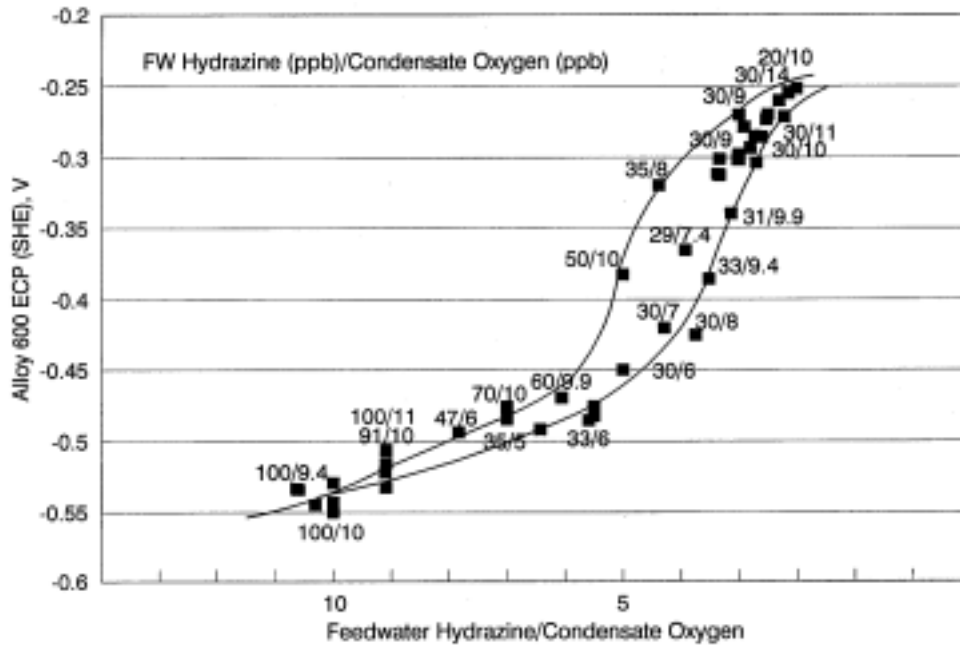


그림 6. 산소농도 대비 하이드라진 농도 비의 변화에 따른 ECP 변화 [6]

이번 실험에서 하이드라이진 농도를 50ppb 까지 낮추어도 Pt의 ECP 값은 -476.9mV ($\approx -477\text{mV}$)로 거의 변화가 없었으며 증기발생기 내의 수질이 수소환원성 분위기를 보여준다. 그 이유는 230°C , 고온pH 6.2(상온 pH 9.5) 수용액에서 참고 문헌 [7]에 제시한 열역학 계산에 의하면 수소 분압 1atm를 유지하는 완벽한 환원성 환경의 Pt 전극 부식전위는 약 -600mV 이다. 영광 3호기 시험결과 수소 농도가 무시할 만큼 낮은 농도에서 약 -477mV 가 얻어 졌으며 이는 거의 완벽한 환원성 환경에 접근한 것으로 볼 수 있다. [7]

하이드라이진 농도를 50ppb 까지 낮추어도 충분히 급수의 환원성 분위기를 확보할 수 있다 것을 시험적으로 밝힌 것은 최근 특정 영역에서 하이드라이진의 농도를 높일 경우 FAC가 가속된다 내용이 보고되는 시점에서 의미있는 결과이다.

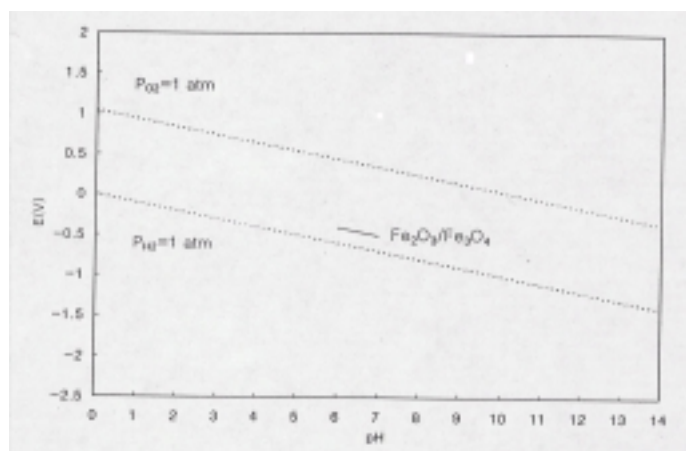


그림 7. 230°C 수용액 E-pH 그래프

4. 결 론

영광 3호기 5주기 운전 초기에 부식전위 감시 시험을 수행하였다. 최종 급수 가열기 후단 증기발생기 A, B 분기점 직전에 부착된 배수 배관에 ECP 감시 장치를 부착하여, A-600, Pt, A-106 3가지 전극의 ECP를 감시하였으며 증기발생기 A 고온관 샘플라인에서 포집한 슬러지와 ECP 감시장치에서 포집한 슬러지의 % magnetite를 Mossbauer Spectroscopy로 분석하였다. 실험결과는

- 복수와 최종급수의 용존 산소농도는 각각 약 3ppb와 0.1 ~ 0.4ppb로 유지되었으며, 급수의 상온pH가 9.4 이고 하이드라이진 농도가 50ppb 이상 이면 Pt의 ECP 값이 $-447\text{mV}_{\text{SHE}}$ 가 되므로 급수의 환원성 환경이 확보되었음 실험적으로 확인하였다.
- 정상운전 상태와 비교 할 때 기동초기에 과도한 산화성 환경이 유입 될 수 있다는 우려는 영광 3호기에는 해당되지 않음을 확인하였다.

References

- [1] EPRI TR-102134-R4 "PWR Secondary Water Chemistry Guidelines" - R.4(1996)
- [2] EPRI CHUG meeting 발표자료, "An Update of EDF Research on FAC" (2001. 6.)
- [3] EPRI TR-112967 "Source Book on Limiting Exposure to Startup Oxidants"
- [4] W. Beyer, B. Stellwag, and N. Wielding, "On-Line Monitoring of Electrode Potentials in the Steam Generator of a PWR", 3rd International Symposium on the Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Traverse City, Michigan(1987)
- [5] 전력연구원 중간보고서 "증기발생기 유지보수 기술개발(1)"(2000)
- [6] B. Stellwag, and R. Killian, "Influence of O₂ and N₂H₄ on the ECP in High Temperature Water", 5th International Symposium on the Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Monterey, California (1991).
- [7] 전력연구원 기술간행물 TN.98NS02.R1999.93 "ECP 감시 기술의 개발 및 현장 적용에 대한 검토"(1999)