

증기발생기 틈새환경 평가를 위한 잠복방출시험 결과 분석

Analysis of Hide-Out Return Test Results for S/G Crevice Chemistry Evaluation

김홍덕, 서준원, 정한섭

한국전력공사 전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

요 약

증기발생기 틈새환경을 중성으로 유지함으로써 2차측 부식을 줄일 수 있다. 틈새환경 진단을 위한 잠복방출시험(HORT)을 표준화하고 시험의 신뢰성을 높이기 위하여 HORT 표준지침서를 1999년 6월 발간하였다. 이후 많은 발전소에서 속도상수 MRI를 구할 수 있을 만큼 시험의 신뢰성이 향상되었다. 일부 발전소에서 MRI가 1보다 커서 틈새환경은 염기성으로 진단되었다. 이러한 결과는 MRI를 결정하는 Na와 Cl의 휘발성의 차이에 기인하기 때문에 불순성분 저감 수처리로는 피할 수 없는 것이다. MRI가 1보다 크고, 2차측 부식에 민감한 재질로 제작된 발전소에 대하여 틈새환경을 중성으로 유지하기 위하여 MRC 운전을 실행할 것을 권고하였다. 그리고 전열관 지지구조가 eggcrate 형태인 한국 표준형과 중수로에서 용존성분의 방출은 출력감발단계에서 상당량 진행됨을 확인하였다. 전열관 지지구조에 따른 방출거동의 차이를 반영하기 위하여 표준지침서를 수정할 필요가 있다.

Abstract

Maintaining a crevice pH near neutral can minimize IGA/SCC of steam generator tubes. Although HORT had been performed to evaluate crevice chemistry in all domestic plants, the test and data interpretation procedures had not been unified. After standard HORT guideline was issued in June 1999, rate constant MRI could be obtained in many plants and reliability of HORT was enhanced. In a part of plants MRI was larger than 1 and crevice pH was evaluated as alkaline environments. This environments is thought to be resulted from the difference of volatility between Na

and Cl, and it is inevitable through ALARA water chemistry. In case of alkaline environments, implementation of MRC was recommended for the plants manufactured by Alloy 600 HTMA tubes sensitive to IGA/SCC. In KSNP and CANDU steam generators, it was observed that diffusion-controlled return began prior to reaching hot zero power as a consequence of a more open tube support structure. The standard HORT guideline should be modified to reflect the effect of tube support structure on return behavior.

I. 서 론

전열관 2차측 부식(Inter Granular Attack/ Stress Corrosion Cracking, IGA/SCC)은 원전 증기발생기의 손상기구 중에서도 가장 중요한 손상으로써 최근 증기발생기 교체의 주요 요인인기도 하다. 전열관 2차측이 관판, 전열관 지지판, 또는 퇴적 슬러지와 접촉하여 형성하는 틈새에서 국부적인 비등이 발생하면서 불순물 농도가 증가하여 pH가 염기성 또는 산성으로 변화하는 것이 IGA/SCC를 유발하는 가장 중요한 요인중 하나이다. 따라서 틈새의 국부적인 pH를 중성으로 유지하는 것이 IGA/SCC를 억제하기 위한 가장 중요한 처방이다. ALARA 수처리에 의하여 틈새의 농축을 일차적으로 제한하지만 불순성분 저감에 한계가 있고, 양이온과 음이온의 몰비가 틈새 pH를 결정하기 때문에 부식억제 효과로는 미흡하다. 미국의 대부분 원전에서는 틈새 화학환경을 중성으로 유지하기 위하여 증기발생기 2차 계통수의 양이온과 음이온의 비율을 조절하는 몰비 조절(Molar Ratio Control, MRC) 개념을 적용하고 있다. MRC 운전은 발전정지 중에 잠복방출시험(Hideout Return Test, HORT)을 수행하여 틈새 환경을 평가한 결과를 바탕으로 실행한다.

HORT는 가동중에 불순물이 틈새에 놓축되어 잠복(hideout)해 있다가 비등이 종료되면서 틈새 밖으로 방출(return)되는 양을 측정하는 시험으로서 신뢰성이 있는 결과를 얻기 위해서는 시험절차, 화학분석 및 평가과정에 각별한 주의와 노력을 기울여야 한다. HORT의 중요성에 대해서는 국내에서도 이미 공감대가 형성되어 모든 원전에서 매 주기마다 시험을 수행하고 있다. 그러나 시험 절차에 관한 표준지침이 마련되지 않아 발전소 별로 시험 및 평가 방법이 서로 다르기 때문에 시험결과의 신뢰성이 다소 미흡하였다. 또한 HORT 결과에 대한 활용도가 낮고, 활용방안도 아직 구체적으로 정립되지 않은 실정이다.

전력연구원에서는 국내 원전의 HORT를 표준화하여 신뢰성이 높은 시험결과를 도출하고, 이 결과를 바탕으로 MRC 운전 체계를 구축하고자 한다. '99년도에 HORT 표준지침서[1]를 발간하여 시험절차, 데이터 해석절차, 보고서 양식, 결과 활용방안 등 현장의 HORT에 대한 모든 절차를 지침으로 제시하여 일관성 있고, 신뢰성 있는 틈새환경 평가 결과를 얻고자 하였으며, 현재 각 원전에서 현장 적용하고 있다.

HORT 표준지침서에서는 가장 최근에 발간된 EPRI의 MRC 지침서[2]를 근거로 틈새에서 용해도가 높은 양이온과 음이온의 몰비 지수 (Molar Ratio Index, MRI) 개념을 도

입하여 틈새환경을 평가하도록 권고하였다. 용해도가 높은 양이온과 음이온의 몰비가 틈새 환경을 결정하는 가장 중요한 변수라고 가정하여 MRI가 1에 가까우면 틈새 pH가 중성(5~9)일 가능성이 매우 높고, MRI가 1보다 매우 크거나 작으면 염기성 또는 산성으로 판단한다. 그리고 Na과 Cl의 누적방출량을 시간에 대하여 회귀분석하여 얻은 속도상수 (rate constant) MRI를 틈새환경 평가기준으로 채택하고, EPRI chemWORKS 해석 코드인 Hideout Spreadsheet를 활용하여 분석하는 방법을 제시하였다. 속도상수 MRI를 구할 수 없는 경우에 한하여 준상수(semi constant) MRI를 평가기준으로 선택하였다.

본 논문에서는 HORT 표준지침서 내용을 소개하고, 표준지침서 발간된 이후에 현장에서 수행된 시험 데이터를 분석한 결과를 정리하고, 앞으로 개선해야 할 점을 기술하였다.

II. 잠복방출시험 표준지침서

가. 잠복방출시험 절차

정확한 HORT 데이터를 도출하기 위해서는 다음과 같은 사항이 철저히 준수되어야 한다.

- 시료 채취 주기 ; 신뢰성이 높은 HORT 결과를 도출하기 위해서는 불순원소의 방출량보다 시간에 따른 방출거동이 더욱 중요하다. 특히 고온 영출력 (Hot Zero Power, HZP) 단계에서의 방출거동이 중요하므로 HZP 단계에서 가능한 한 충분한 시간을 유지해야 한다. 예전에는 출력감발중 50%와 30% 일정출력에서, 그리고 냉각중 150°C에서 각각 수 시간을 소요하였으나 O/H 기간을 단축하는 의미에서 출력감발 단계에서 50%, 30% 출력유지와 냉각단계에서 150°C 유지는 불필요하므로 생략하고, HZP 시간을 늘려야 한다. 최소한 8시간 이상 HZP 기간을 유지하는 것이 필요하다.

- 화학 분석 ; ppb 단위의 미세 농도이므로 충분한 주의를 기울이지 못할 경우 상당한 오차가 발생할 요인이 있다.

- 제반 시험 조건 ; 출력 및 온도 변화, 2차측 온도, 시료 채취 시간, 취출수 유량 등 제반 시험 조건이 정확하게 기술되어야 한다.

(1) 시료 채취 주기

① 출력감발 단계

연속적으로 출력감발 하면서 출력 100% (출력감발을 시작하는 시점), 50%, ~ 15%에서 시료를 채취하여야 한다.

② HZP 단계

HZP 시작에서 2시간까지는 0.5시간 간격, 이후 6시간까지는 매 시간마다, 이후 냉각(cooldown) 단계까지는 2시간 간격으로 시료를 채취하여야 한다. 즉 HZP 시작 (HZP 도달 시점), +0.5, +1, +1.5, +2, +3, +4, +5, +6, +8, +10 시간에서 시료채취

③ 냉각 단계

Blowdown이 끝날 때까지 2~3시간 간격으로 채취하여야 한다.

(2) 화학 분석

① 다음 성분은 필수적으로 분석하여야 한다.

- 양이온 : Sodium, Potassium, Calcium, Magnesium
- 음이온 : Chloride, Sulfate, Silica

② 발전소의 가동 특성에 따라서 다음 성분에 대한 분석을 추가하는 것이 바람직하다.

- Acetate, Fluoride, Phosphate, Aluminium, Manganese, Boron 등

③ 분석방법

- 증기발생기 사이에 서로 다른 잠복방출 거동을 나타낼 수 있으므로 증기발생기별로 시료를 채취하여 별도로 분석해야 한다.
- 분석기기의 측정한계, 오차범위 등을 명확히 기록하고, 검교정 상태를 확인해야 한다.

(3) 주요 시험조건 기록

다음의 시험조건을 기록하여야 한다.

① 발전소 운전 조건의 변화와 시료채취 주기

- 100% 출력에서 감발 시작 시간, 출력감발 속도, 0% 출력 도달 시간, 냉각 시작 시간, 냉각 속도
- 시료 채취 시간

② 시료 채취시의 mass balance 관련 변수

- 취출수 유량
- 협역 영역 수위 (narrow range level)
- 증기발생기 2차측 온도

나. 데이터 분석 절차

잠복방출시험 시료 분석 데이터는 다음 흐름도와 같이 잠복방출량으로 환산한 후 누적 방출거동을 분석하고, MRI 값과 틈새 pH를 결정한다.

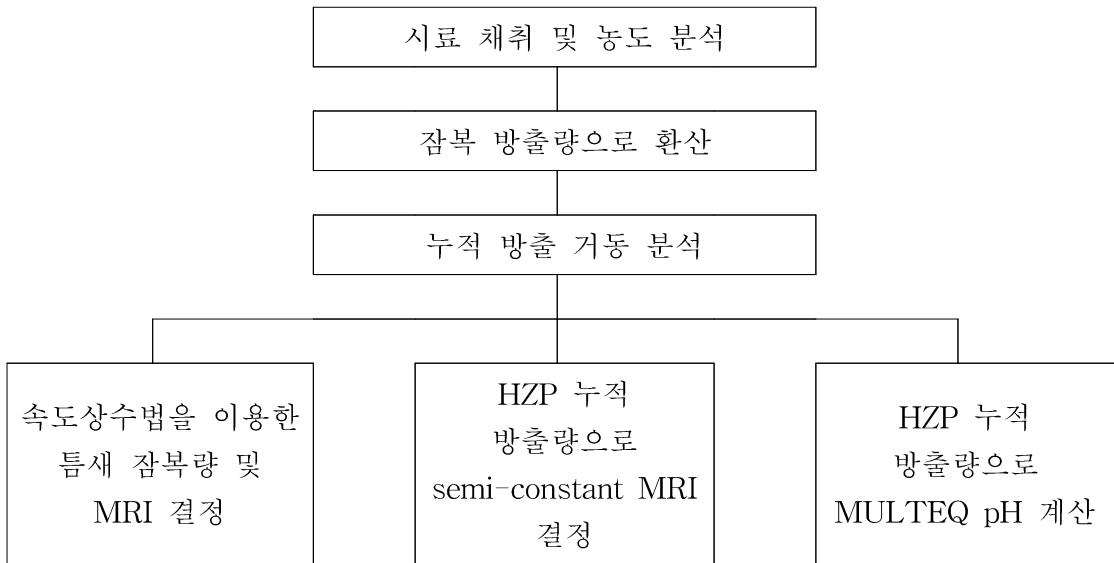


그림 1 잠복방출시험 데이터 분석 절차

· 잠복 방출량으로 환산 ; 취출수에서 시료를 채취하여 분석한 농도 데이터는 증기발생기 2차측 온도, 취출수 유량, 수위, 증기발생기 모델 등을 고려한 mass balance 계산을 수행하여 틈새에서 증기발생기로 방출되는 양으로 환산해야 한다. EPRI chemWORKS Hideout Return (HOR) Spreadsheet를 이용하면 각 성분의 방출량을 쉽게 구할 수 있다.

· 누적 방출 거동 분석 ; 시험시간에 따른 누적방출량의 변화로부터 각 단계 (출력감발, HZP, 냉각)에서 각 성분의 방출 특성을 파악한다. 각 성분의 총 누적방출량 (total hideout return)을 구하여 증기발생기의 화학환경을 평가한다. 그리고 HZP 단계만의 누적방출량을 구한다.

· MRI 해석 ; MRI 해석은 틈새의 용존 양이온과 음이온의 비가 틈새 pH를 결정하는 가장 중요한 변수임을 가정하여 다음 식으로 정의되는 MRI가 1에 가까우면 틈새 pH가 중성(5~9)일 가능성성이 매우 높다고 판단한다.

$$MRI = \frac{Na + K}{Cl + excess SO_4} \quad (1)$$

where $excess SO_4 = SO_4 - Ca$,

if $SO_4 \leq Ca$, $excess SO_4 = 0$

각 성분별로 누적 잠복방출량(Integrated or Cumulated Hideout Return)을 시간에 대하여 그려보면 HZP 단계의 누적 방출 거동은 다음 두 경우로 나눌 수 있다.

(1) HZP 영역의 누적 방출량 증가속도가 점점 감소하는 경우

- 다음 식으로 curve fitting하여 속도상수(rate constant) α_a 를 결정한다.

$$R = R_o + A_o [1 - \exp(-\alpha_a t)] \quad (2)$$

(R : 누적방출량, R_o : 0% 출력 이전까지의 누적방출량)

- MRI 결정에 필요한 틈새 잠복량(crevice inventory) A_o 를 구한다.

$$A_o = \frac{R - R_o}{1 - \exp(-\alpha_a t)} \quad (3)$$

- Na, Cl, K, excess SO₄의 틈새 잠복량 A_o 를 각각 구한 후 MRI 식 (1)에 대입하여 rate constant MRI를 구한다.

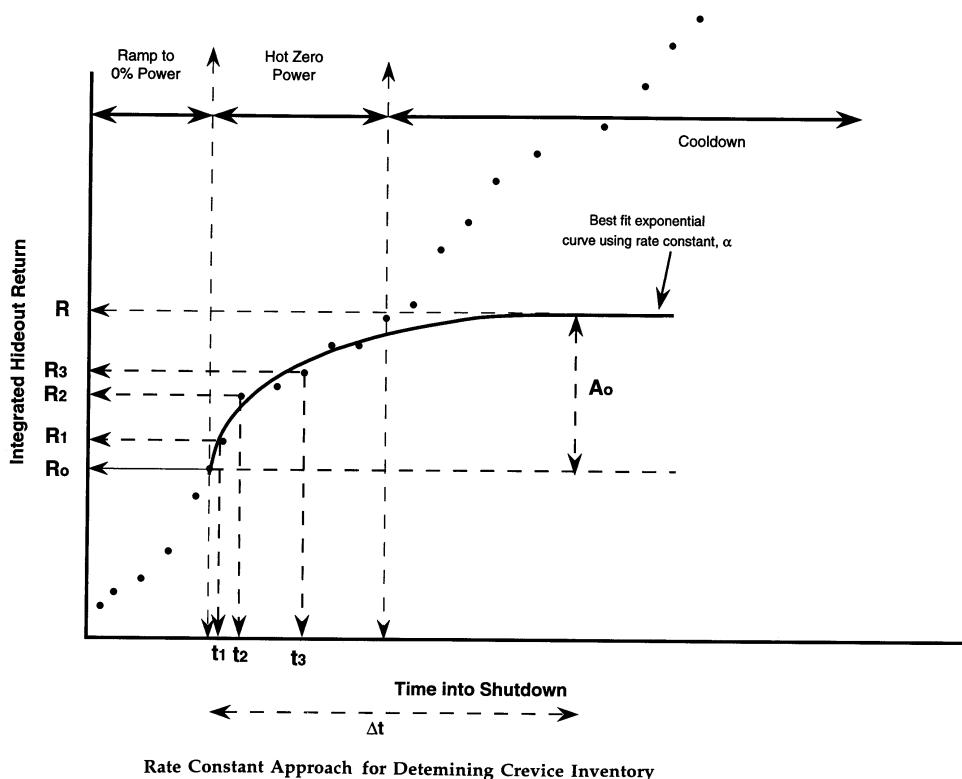


그림 2 틈새 잠복량을 결정하기 위한 속도상수 MRI 방법

- (2) HZP 영역의 방출속도가 거의 일정하여 누적 방출량이 직선적으로 증가하는 경우

$$- R = R_o + k t \quad (4)$$

- R에서 R_o 를 제외하여 각 sample에 대한 HZP 이후 누적방출량을 구한다.
- 각 sample에 대한 누적 MRI를 구한다
- HZP 영역에서 거의 일정한 MRI를 나타내는 초기 영역의 평균이 semi-constant MRI가 된다.

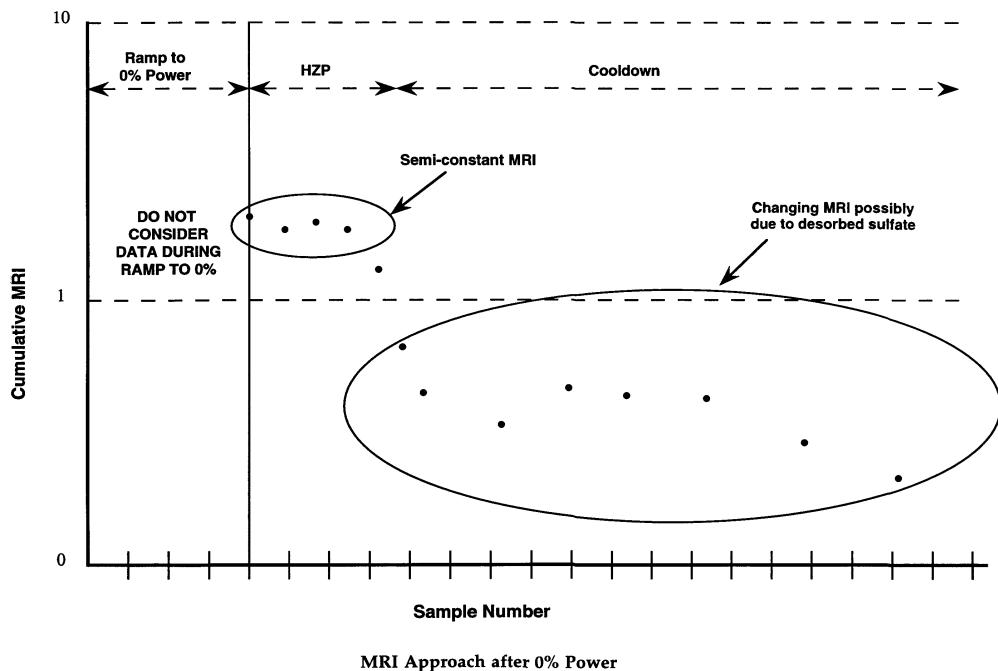


그림 3 semi-constant MRI 방법

HOR Spreadsheet를 이용하면 두 경우의 MRI를 쉽게 결정할 수 있다.

· 틈새 pH 계산 ; 초창기 HORT 분석에서는 HZP 누적 방출량 또는 시험중 총 방출량을 구한 후 MULTEQ 전산 코드를 활용하여 틈새 pH를 정량화 하였다. 그러나 이 방법은 잠복방출이 틈새에서만 일어난다고 가정한 것으로 전열관 표면이나 슬러지 퇴적물, 틈새 입구에서의 잠복방출을 고려할 수 없다. 그리고 pH 계산 결과는 Ca, Mg, SiO₂ 와 같이 가동온도에서 용해도가 낮은 성분의 양에 크게 의존하지만 틈새의 방출과 다른 위치의 방출을 구분할 수 없다는 한계가 있다. 그래서 잠복방출시험 데이터 분석에서 MULTEQ 전산코드를 이용한 틈새 pH 결정은 다음과 같이 특별한 경우에만 선택적으로 활용한다.

- MRI 해석에 포함되지 않는 농도 성분이 과다한 경우
- MRI 값이 1에서 크게 벗어난 경우
- 특정 성분에 대한 민감도 분석이 필요한 경우

III. 표준지침서 현장 적용 결과

HORT 표준지침서를 발간한 이후에 모든 발전소에서는 HORT 절차서에 이를 반영하고, 많은 관심과 노력을 기울여 시험을 수행하였다. '99년 6월부터 금년도 2월까지 수행된 18번의 시험 중에서 월성의 중수로 원전을 제외한 모든 시험에서 HORT 표준지침서를 준수하였다. 표준지침서에서는 용존성분의 방출거동에 관한 충분한 데이터를 얻기 위하여 HZP에서 8시간 이상을 유지하고 시료를 일정한 시간간격으로 10번 이상 채취할 것을 권

고하고 있다. 그러나 중수로 원전에서는 압력관의 delayed hydride cracking 손상을 억제하기 위하여 HZP에서 유지시간을 최소화해야 하고, 만약 2시간 이상 유지하려면 HZP 온도보다 최소 30°C 더 낮게 빨리 냉각한 후 HZP 온도로 재가열하여 유지해야 한다는 발전정지 절차상의 제약으로 인하여 HZP 유지시간과 채취시료수가 부족하다. 또한 출력 감발속도가 경수로보다 훨씬 빠르고, HZP에 이르면 다시 출력을 높인 후 제어봉 낙하시험을 수행하기 때문에 증기발생기 2차측에서 불순물의 유동이 매우 불규칙할 것으로 추측된다. 이러한 중수로 고유의 제약으로 인하여 표준지침서의 시험조건을 충분히 만족시키기는 못하고 있으나 화학분석 성분과 평가방법 등과 같은 다른 절차는 표준지침서를 따르고 있다.

가. 잠복방출시험 테이터 해석 결과

HORT 표준지침서를 발간한 이후에 많은 발전소에서 속도상수 MRI를 구할 수 있을 만큼 시험결과의 신뢰성이 많이 향상되었다. 속도상수 MRI를 계산할 수 있는 경우에는 속도상수 MRI 대신 준상수 MRI를 구하였다. 몇몇 발전소에서 틈새에 놓축된 용존 양이 온과 음이온의 몰비를 나타내는 MRI가 1보다 커서 틈새화학환경은 염기성으로 평가되었다. 이러한 결과는 틈새 pH를 결정하는 Na과 Cl의 휘발성의 차이에 기인한다. 즉 Na보다 Cl이 휘발성이 강하므로 가동중에 Na가 Cl보다 틈새에 많이 놓축되기 때문이다. 따라서 틈새환경을 중성으로 유지하기 위해서는 가동중 취출수의 Na와 Cl의 몰비를 1 미만(통상적으로 ~0.5)으로 유지할 것을 권고하고 있다[2].

고리 1호기 증기발생기를 Delta 60 모델로 교체한 후 처음으로 수행한 결과로써, 신규 증기발생기이기 때문에 HZP 누적방출량과 총 누적방출량이 전 주기에 비하여 크게 감소하였으며, pH 조절제로 사용하는 ETA가 열분해되어 생성되는 유기산의 방출량은 매우 적으로 틈새 pH에 미치는 영향은 미미한 것으로 평가되었다. 고리 2,3호기는 SO₄의 방출량이 다른 성분의 방출량에 비하여 상대적으로 높았다. 영광 1,2호기는 타 호기에 비하여 Na 성분이 많아 현재 복수탈염설비 재생법을 통한 SO₄ MRC 운전을 수행하고 있다. 틈새에서 SO₄의 거동이 충분히 규명되지 않았고, SO₄가 틈새환경을 지배하는 경우에는 산성 분위기가 형성될 수도 있기 때문에 산성 분위기 형성을 방지할 수 있는 NH₄Cl 주입 MRC 운전 검토를 권고하였다. 울진 1,2호기는 가동연수가 비교적 길지만(10 또는 9주기) 모든 성분의 누적 방출량이 매우 낮아 신규 증기발생기와 비슷한 수준이다. 가동초기인 울진 3호기는 MRI가 높고, 증기발생기 전열관 재질이 Alloy 600 HTMA이므로 MRC 운전이 필요하지만 PO₄ 방출량이 높아 실행 권고는 일단 유보하였다. 울진 4호기는 MRI가 1에 가깝고, 신규 발전소임에도 불구하고 PO₄ 방출량이 매우 낮았다. 영광 3호기는 MRI가 높고, 전열관 재질이 2차측 부식(IGA/SCC)에 민감한 Alloy 600 HTMA이므로 NH₄Cl 주입 MRC 운전 실행을 권고하였다. 월성 1,2호기 MRI가 1보다 커서 틈새환경은 염기성으로 진단되었지만 중수로 발전정지 절차상의 제약으로 인하여 채취된 시료 수가 적고, 시료분석 결과에 편차가 심하기 때문에 MRI 결과를 그대로 틈새환경으로 취급하기는 아직 어렵다. 그리고 가동 초기인 월성 3,4호기는 PO₄ 방출량이 매우 높은데 이는 건설시 방청제에 포함된 성분이 방출되기 때문이다.

나. 방출 거동 비교

가동중에 급수에 포함된 불순 성분은 틈새에 놓축되어 있다가 발전정지시에 방출되는데 이러한 불순 성분의 방출거동은 가동연수와 증기발생기 모델의 영향을 받는다. 가동연수가 길어지면 전열관 표면 퇴적물과 틈새에 놓축되는 양이 증가하기 때문이다. 그리고 틈새의 기하학적인 형상은 전열관과 지지구조물의 배열상태에 따라 결정되므로 틈새에서 놓축 및 방출 거동은 증기발생기 모델에도 의존한다.

각 성분의 누적 방출량을 총 누적 방출량으로 나눈 백분율로 나타내어 방출 거동을 비교하였다. 그림 4에서 보여주는 바와 같이 Na, K, Cl과 같은 용존 성분들은 HZP에서 대부분 방출되며, Ca, Mg, SO₄, PO₄, NO₃ 등과 같이 가동온도에서 용해도가 낮은 성분들은 냉각단계에서 주로 방출되었다. 틈새에 용존 상태로 존재하는 성분과 침전물로 존재하는 성분의 방출거동의 차이를 뚜렷하게 볼 수 있다. 신규 증기발생기인 고리 1호기에서는 HZP 이전의 출력감발단계에서 용존성분 방출량이 20% 미만으로 비교적 적고, HZP 초기에 급격히 증가하였다. 반면에 가동연수가 비교적 긴 발전소에서는 그림 5와 같이 출력감발단계의 용존성분 방출량이 많고, 누적방출량이 비교적 완만하게 증가하였다. WH형과 Framatome형 증기발생기의 전열관 지지 구조는 모두 판에 구멍을 뚫은 broached plate 형태임을 고려할 때 이러한 거동의 차이는 가동연수의 영향으로 추정된다. 즉 건조영역, 전열관 표면, 퇴적물에 놓축되었던 용존성분들은 비등이 끝나면 곧 방출하기 시작하는데 가동연수가 길어지면 전열관 표면의 퇴적물 등에 놓축되는 양이 증가하기 때문에 출력감발단계에서 방출이 많아지면서 HZP 단계에서의 틈새 방출과 겹치기 때문이다.

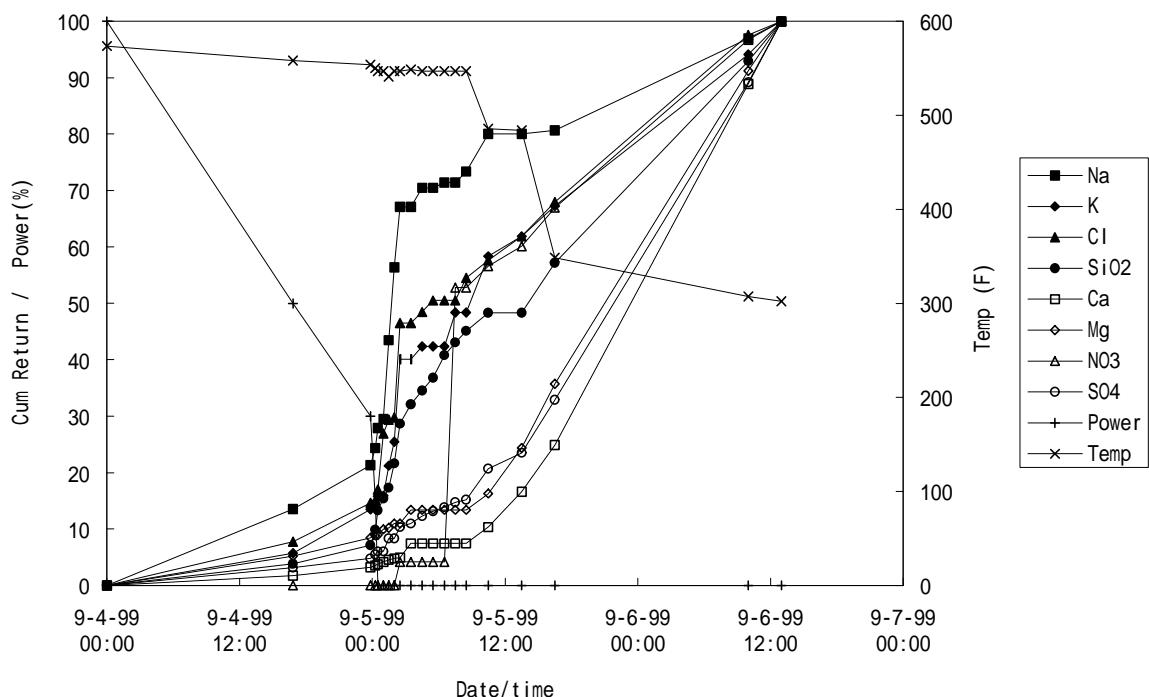


그림 4 고리 1호기 18주기 잠복방출거동

(Delta 60, 신규 증기발생기)

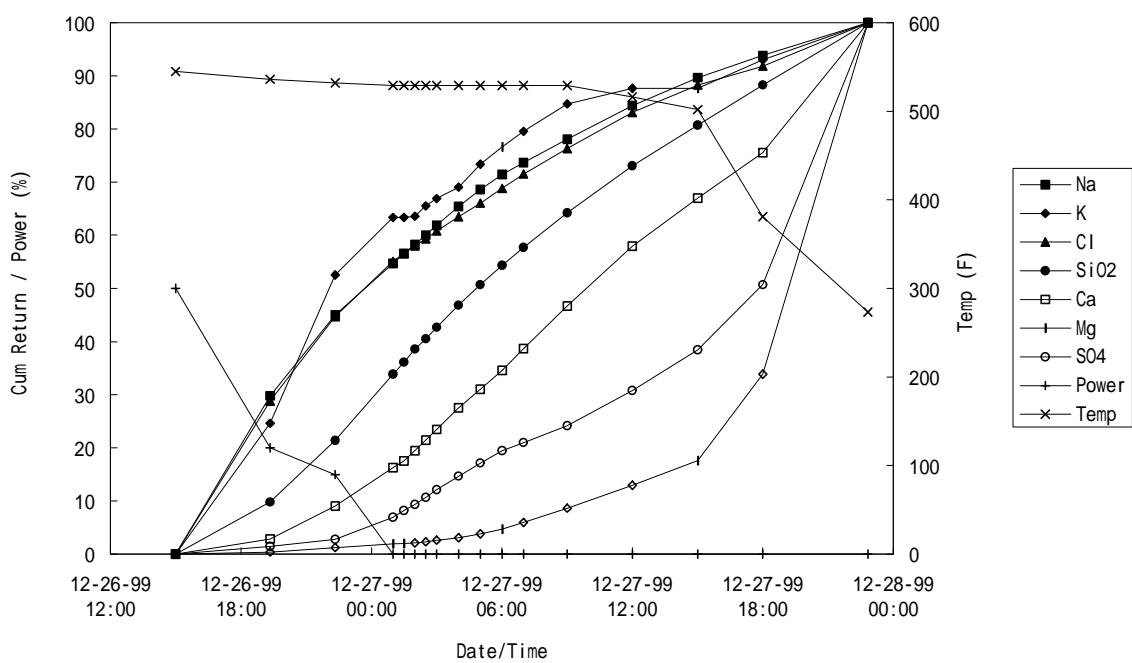


그림 5 고리 3호기 12주기 잠복방출거동 (Model F)

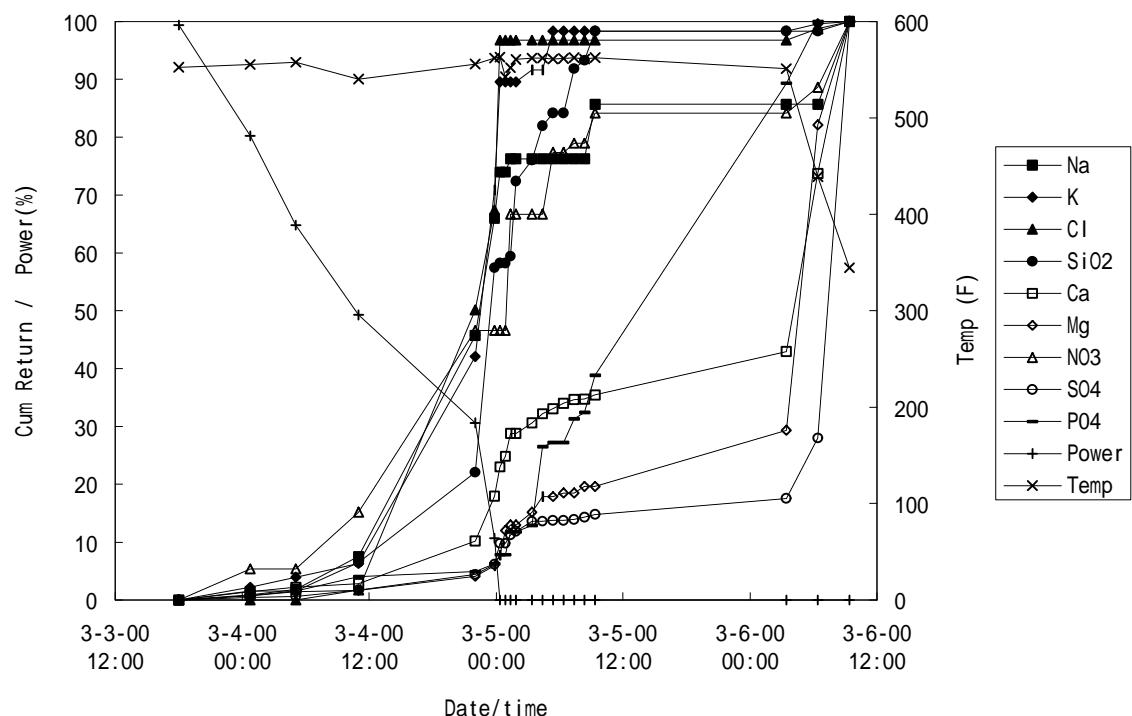


그림 6 울진 4호기 1주기 잠복방출거동 (System 80)

한편, 한국표준형 경수로인 울진 3,4호기 증기발생기는 첫 주기 시험부터 상당한 양의 용존성분이 출력감발단계에서 방출되었다(그림 6). 이는 표준형 경수로 증기발생기 (System 80) 전열관 지지구조가 eggcrate이기 때문에 유체의 흐름이 제한된 broached plate 형태보다 용존성분의 방출이 용이하여 HZP 이전에 조기 방출되기 때문인 것으로 판단된다. EPRI chemWORKS Hideout Return Spreadsheet를 이용하여 속도상수 MRI를 구할 때 회귀분석 시작점(MRI setup)을 틈새에서 용존성분의 방출이 시작하는 출력으로 설정하도록 되어 있으며, 시작점 설정에 따라 MRI가 약간씩 달라질 수 있다. 영광 및 울진 3,4호기 데이터를 해석할 때, 회귀분석 시작 출력을 잠정적으로 30%로 설정하여 속도상수 MRI를 구하였다. 그러나 틈새환경을 보다 정확히 진단하기 위해서는 출력감발단계 후반의 시료채취 수를 증가시켜 용존성분의 방출거동을 보다 면밀히 분석하여 회귀분석 시작 출력을 결정할 필요가 있다.

III. 결론

HORT를 표준화하여 신뢰성 있는 틈새환경 평가결과를 얻기 위하여 발간한 HORT 표준지침서를 현장 적용한 결과, 발전정지 절차상의 제약이 있는 중수로 원전을 제외한 모든 원전에서 표준지침서에 따라 시험을 수행하고 있다. 많은 발전소에서 속도상수 MRI를 구할 수 있을 만큼 시험결과의 신뢰성이 향상되었다. 그러나 일부 발전소에서 MRI가 1보다 커서 틈새화학환경은 염기성으로 진단되었다. 이러한 결과는 MRI를 결정하는 Na와 Cl의 휘발성의 차이에 기인하기 때문에 불순성분 저감 수처리로는 피할 수 없는 것이다. 전력연구원에서는 MRI가 1보다 크고, 2차측 부식에 민감한 재질로 제작된 발전소와, Na가 많아 SO₄로 MRC 운전을 하고 있는 발전소에 대하여 틈새환경을 중성으로 유지하기 위하여 NH₄Cl 주입을 통한 MRC 운전 실행을 권고하였다. 그리고 불순성분의 방출거동은 전열관 지지구조와 가동연수의 영향을 받음을 확인하였다. 전열관 지지구조가 eggcrate 형태인 한국표준형 경수로에서 용존성분의 방출은 출력감발단계에서 상당량 진행되므로 틈새환경을 보다 정확히 진단하기 위해서는 출력감발단계 후반의 시료채취 수를 증가시킬 필요가 있다. 그리고 증기발생기 모델에 따른 방출거동의 차이를 반영하여 표준지침서 수정판을 발간해야 할 계획이다.

참고문헌

- [1] 정한섭, 김홍덕, 송혜란, “증기발생기 잠복방출시험 표준지침서”, KEPRI TM.98NS02.R1999.314, 1999
- [2] EPRI TR-104811, PWR Molar Ratio Control Application Guidelines, 1995