

원전 2차계통 아민 수처리기술 적용결과 고찰

A Study on the Amine-Chemistry for the Secondary Side of Nuclear Power Plant

박광규, 원도영
한국전력공사 전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

이상학, 홍영완, 강영복
한국전력공사 고리원자력본부
부산광역시 기장군 장안읍 고리 216

요 약

고리 1호기의 증기발생기 2차계통 습증기 영역의 탄소강 마모부식을 감소시키기 위한 에탄올아민(ETA) 최적조건 선정시험을 실시하고, 수처리법을 암모니아-AVT(all volatile treatment)에서 ETA-AVT법으로 변경 적용하여 1주기 운전한 결과를 평가하였다. 증기발생기 입구에서의 최적 약품주입농도는 1.8ppm이었고 이 조건으로 운전한 결과 증기발생기 입구수의 철분농도는 암모니아 주입시보다 69.8%, heater drain에서는 69.7% 감소하였으며, 증기발생기 1기당 슬러지 제거량은 11.3kg으로서 AVT 운전시의 제거량보다 88.2% 감소하였다. 또한 ETA가 2차계통 재질, 특히 터빈 blade, gasket, packing 재질에 미치는 영향은 없는 것으로 확인되었다.

Abstract

To reduce flow accelerated corrosion of carbon steel on secondary system of Kori Unit 1, ethanolamine(ETA) optimum concentration test and the evaluation after one cycle operation with ETA-chemistry were conducted. Optimum concentration of ETA in final feed water was determined to 1.8ppm. At this condition, iron concentration was reduced by 69.8% at final feed water and 69.7% at heater drain compared to ammonia-AVT. The sludge amount removed from each steam generator(SG) was 11.3kg which was 88.2% lower than that of ammonia-AVT. And no adverse effect on secondary system materials, especially turbine blades, gasket and packing, was found

1. 서 론

PWR(Pressurized Water Reactor) 발전소의 2차계통 수처리기술은 화력발전소의 운전경험을 토대로 불순물을 연질 슬러지로 변형시켜 배출시키는 인산염처리법을 적용하였으나, 인산이온에 의한 감육부식(wastage)이 발생됨에 따라 70년대 후반부터는 암모니아와 하이드라진과 같은 휘발성 약품만을 사용하는 전휘발성처리법(AVT, all volatile treatment)으로 변경하였다.¹ AVT법으로 변경되어 불순이온을 완충할 수 있는 인산이온이 없어지자, 산성 환경이 조성되어 80년대 초부터는

덴팅(denting)과 점식(pitting)형태의 부식이 발생되었다. 이의 대책으로 수질조건을 더욱 엄격히 제한하고, 해수에 내식성이 우수한 티타늄과 같은 재료를 복수기 재질로 선정하여 사용함에 따라 덴팅과 점식형태의 부식은 현저히 감소되었다.² 이후 90년대 초부터는 슬러지 퇴적부위에서 응력 균열부식 형태가 발생되자 슬러지 퇴적을 방지하기 위하여 보다 강한 알칼리성 분위기를 유지하는 고(高)pH-AVT법이 채택되어 현재까지 적용되고 있다.³ AVT법은 계통수 액성의 pH를 알칼리성으로 유지하여 탄소강이나 합금강의 부식을 방지하는 방법이나, 2차계통의 주요 부식발생부위로 밝혀진 습증기 영역의 부식방지 효과에는 미흡한 것으로 밝혀지고 있다. 이는 AVT법에서 사용하는 암모니아가 휘발도가 높아 습증기 영역의 부식방지를 위한 적절한 pH를 유지해 주지 못하기 때문이다. 따라서 미국의 EPRI(Electric Power Research Institute)를 중심으로 비교적 휘발도가 낮은 아민(amine)계통의 약품을 암모니아의 대체 약품으로 선정하여 현재 적용단계에 있다.⁴

한편 국내 원전의 2차계통 수처리법은 제작사의 권고에 따라 PWR(Pressurized Water Reactor)에서는 암모니아-하이드라진을 사용하는 AVT법, PHWR(Pressurized Heavy Water Reactor)인 월성원자력은 하이드라진-몰포린을 사용하고 있으며, 수질 기준치는 EPRI 및 AECL(Atomic Energy of Canada Limited)의 권고사항에 따르고 있다. 최근 2차측 guideline이 계속 보완 개정됨에 따라 부식생성물의 경우 종래의 20ppb에서 5ppb로 크게 낮아진 것이 특징이다.⁵ 이는 증기발생기 전열관의 부식이 슬러지 퇴적부위에서 집중적으로 발생되기 때문에 슬러지 발생을 미연에 방지하여 부식발생 환경을 최소화하기 위한 전략으로 생각된다. 따라서 전력연구원은 1997년부터 국내 PWR 원전에 적용할 아민수처리법을 개발하여, 고리 1호기의 증기발생기 교체에 즈음하여 1998. 10.19에 국내 최초로 기존의 AVT법에서 에탄올아민(ETA법, ethanolamine) 수처리법으로 변경 적용하여 1주기 운전을 마쳤다.⁶

본 논문에서는 고리 1호기의 2차측 수처리법을 ETA법으로 변경 적용함에 따른 최적 약품주입 농도결정 시험, 부식생성물의 거동 등을 분석하고 수처리법 변경 적용후 1주기 운전결과 ETA의 효과를 평가하였다.

2. 시험조건

ETA 주입은 복수탈염설비 출구에서 실시하였고, 시험조건은 표 1과 같이 4가지로 구분하였다.

표 1. 고리 1호기 ETA 시험조건

시험조건	주급수 ETA 농도 (ppm)	주급수 Ammonia 농도(ppm)	주급수 Hydrazine 농도(ppb)	Condensate Polisher	비 고
I	0	1.3	110	Partial Flow 13% in-service	AVT
II	1.5	0	110		ETA
III	1.8	0	110		ETA
IV	2.0	0	110		ETA

3. 결과 및 고찰

3.1 2차계통 약품농도 및 pH 변화

고리 1호기 2차계통 증기발생기 입구 주급수(FW)의 ETA 농도를 2.0ppm으로 주입한 결과 각 부위별 ETA 농도분포는 그림 1과 같으며 pH 조절약품으로 암모니아를 사용하는 AVT법과 에탄

올아민을 주입하는 ETA법을 각각 적용함에 따른 각 부위별 pH(25℃)와 pH(T)는 표 2와 같다. pH(25℃)는 ETA법 적용시 AVT법 보다 낮은 값을 보였으나 실제의 부식환경에 영향을 주는 pH(T)는 ETA법 적용시가 AVT법보다 어느 부위에서든 높은 값을 보여 급수계통의 부식방지에 효과적인 것으로 확인되었다. 특히 2차계통의 마모부식(FAC, flow accelerated corrosion)에 취약한 습증기 계통의 탄소강 재질인 MSR (Moisture Separator, Reheater)의 pH(T)가 AVT법 적용시의 5.93에서 ETA법으로 변경 적용할 경우에는 6.35로 크게 증가함을 보여 습증기 계통의 마모부식 저감에 효과적일 것으로 예측되었다.

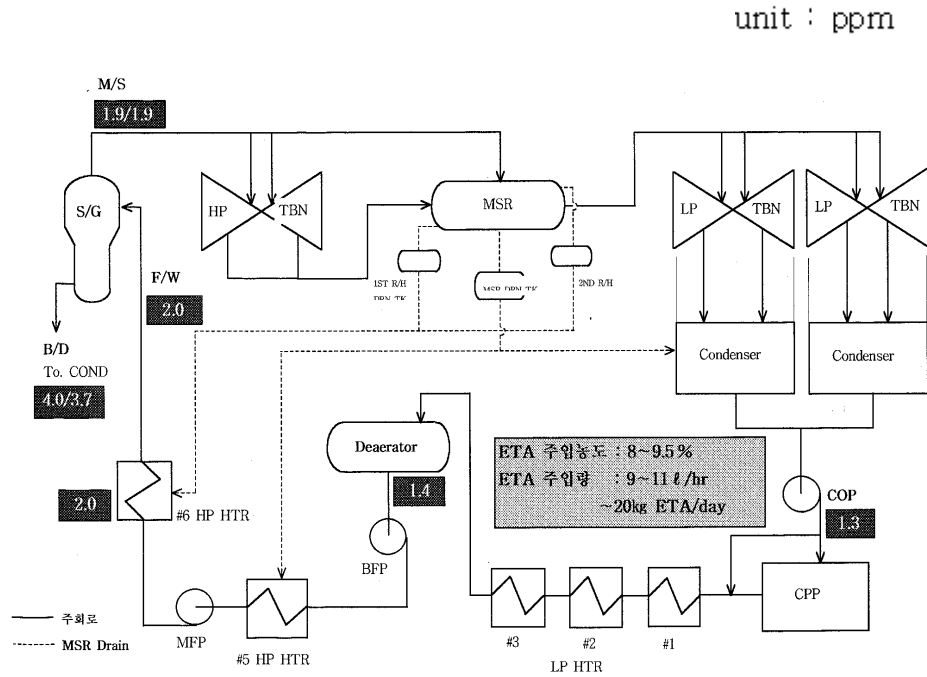


그림 1. 고리 1호기 각 부위별 ETA 농도분포

표 2. 수처리법별 계통 부위별 pH(25℃) 및 pH(T) 변화

		C/D	FW	HTR Drn	SG B/D	M/S	MSR
pH (25℃)	AVT	9.5	9.4	9.5	9.2	9.6	-
	ETA	9.35	9.35	9.4	9.65	9.4	-
pH(T)	AVT	9.5	6.28	6.26	5.95	5.95	5.93
	ETA	9.2	6.37	6.41	6.23	6.23	6.35

*조건 : AVT법은 암모니아 농도 1.2-1.3ppm, ETA법은 ETA 농도 2.0ppm 기준임

* pH(T) : EPRI chemWORKS code에 의해 계산된 값임

3.2 최적 약품주입농도 결정

고리 1호기에 ETA 최적 주입농도를 결정하기 위해 주급수의 초기 ETA 주입농도를 해외 선형 원전의 경험치와 EPRI가 개발한 전산프로그램인 chemWORKS code를 이용하여 예측하였으며, 그 결과 2차계통 각 부위별 ETA의 농도분포, 철분농도분포, 운전온도에서의 pH(T) 등을 고려하여, 2ppm 부근에서 가장 효과적인 것으로 나타났다. 따라서 초기주입 ETA 농도를 2ppm부터 시작하

였으며 시험조건별 증기발생기 입구수의 철분농도 변화추이는 그림 2와 같다. ETA의 농도가 증가할수록 철분농도가 감소함을 보였고, ETA농도 1.8ppm일 때가 2.0ppm일 때보다 낮게 나타난 것은 ETA를 처음 주입한 후 수질조건이 안정되지 않은 조건인 transition 기간에 기인한 것으로 생각된다. 시험조건별 복수탈염설비와 증기발생기 취출수 탈염기의 채수량은 표 3과 같다. ETA 농도가 2.0 ppm일 경우 증기발생기 취출수 탈염기의 채수량이 급격히 감소하여 1.5ppm으로 감소시켰으나 그림에서 보는 바와 같이 철분농도가 크게 증가함을 보여 약품농도를 1.8ppm으로 상향조정하였다. 따라서 급수계통의 철분농도 변화추이와 복수탈염기, 취출수 탈염기의 채수량을 고려하여 1.8ppm으로 최적농도를 선정하였다.

한편, 복수탈염설비 이온부하변동은 복수처리율을 400m³/hr 부분유량 운전상태에서 복수탈염설비 입구수 중의 ETA 농도는 1.2~1.3ppm, NH₄OH 농도는 0.4ppm으로 나타나 종전 암모니아 처리시 cycle당 채수량 41,790톤에서 약 60,000~85,000톤으로 약 1.5~2배 증가한 것으로서 복수탈염기의 이온부하는 AVT법 대비 약 55% 수준으로 감소한 것으로 나타났다. 반대로 증기발생기 취출수 탈염기 이온부하는 증기발생기 내부 ETA 농도가 3.7~4.0ppm 범위로 높게 나타나 이온부하는 AVT법 처리시 대비 약 2배 정도 증가하였다. 이는 년2회 수지교체에서 3~5회 교체가 필요할 것으로 추정된다.

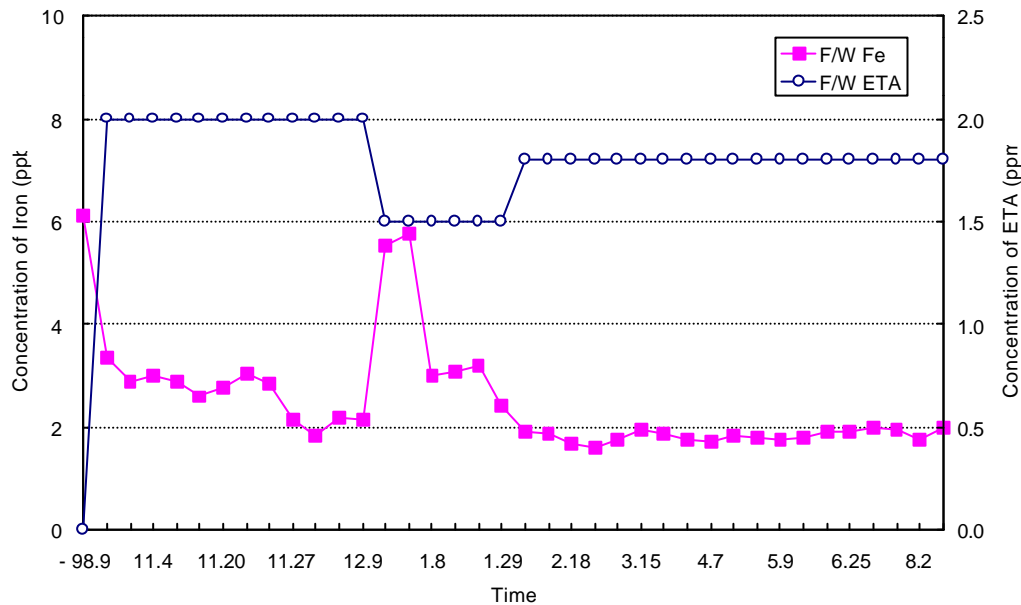


그림 2. 증기발생기 입구수의 ETA 농도변화에 따른 철분농도 변화추이

표 3 시험조건별 복수탈염설비와 증기발생기 취출수 탈염기의 채수량

(단위 : days/cycle)

ETA (ppm)		0	1.5	1.8	2.0
채수량	CPP	4.3	8.8	7.7	6.4
	B/D	178	80	75	50

3.3 ETA 1주기 운전후 적용결과 평가

고리 1호기 수처리법을 ETA-AVT로 변경하여 1주기 운전후 매년 실시하는 정기점검 및 기타

수질관리 자료 등을 근거로 하여 ETA의 적용결과를 평가하였다.

3.3.1 부식생성물 변화

AVT법에서 ETA법으로 변경됨에 따라 2차측의 모든 부위에서 철분농도가 크게 감소하였다. 특히 증기발생기내의 슬러지 퇴적량을 좌우하는 증기발생기 입구수(FW)의 농도가 6.1ppb에서 1.84ppb로 69.8%정도 감소하였고, 습증기 영역인 heater drain 계통은 6.1ppb에서 1.85ppb로 69.7% 감소함을 보였다. 이는 앞에서 언급한 급수 및 습증기 drain 계통의 pH(T)가 증가하기 때문인 것으로 생각되며, Tremaine, P.R.과 LeBlanc, J.C.가 발표한 pH가 증가할수록 마모부식(FAC)이 크게 감소하고, FAC은 pH에 가장 크게 의존된다는 것과 일치하는 결과였다.⁷

3.3.2 증기발생기로부터 제거된 슬러지량

ETA 주입전과 주입 후 1주기 운전한 후 증기발생기로부터 제거된 슬러지량을 비교하면 표 4와 같다.

수처리법 변경 후 증기발생기로부터 제거된 슬러지량은 증기발생기 1기당 11.3kg으로 AVT 운전시의 95.8kg에 비해 88.2% 감소한 것으로 나타났다. 고리원자력 1호기의 경우 증기발생기 교체(inconel 600 → inconel 690)직후 수처리법을 변경 적용하였기 때문에 단지 1주기 운전후 증기발생기 tube plate부와 sludge collector에서 제거된 슬러지량을 근거로 하여 철분 감소량을 정확히 평가하기는 어려우므로 몇 주기의 운전기간을 거쳐 슬러지 제거량을 계속 관찰하여 ETA 효과를 평가할 예정이다. 그러나 앞에서 언급한 바와 같이 증기발생기 입구에서의 철분농도가 ETA 주입전에 비해 4.26ppb 감소함으로 인해 연간 철 슬러지 유입감소량이 약 53kg(증기발생기 1기당) 감소되므로 ETA의 효과가 우수함이 입증되었다.

표 4. ETA 적용 전후 증기발생기의 슬러지 제거량

	AVT	ETA
슬러지량 (kg/each SG)	95.8	11.3

3.3.3 유기산 농도 및 ETA가 2차측 재질에 미치는 영향 평가

아민의 열분해에 의해 생성되는 유기산은 계통의 pH를 저하시켜 터빈에 영향을 줄 수 있으나 이미 미국의 여러 발전소에서 아민약품의 열분해에 의하여 생성된 유기산이 터빈 부식에 영향을 미치지 않는 것으로 발표되었다.⁸ 고리 1호기의 경우 ETA의 열분해에 의해 생성된 유기산은 총 30ppb 미만으로 미국의 선행 적용발전소에 비하여 낮은 수준이었다.

ETA가 2차측 구성재질에 미치는 영향, 특히 터빈 blade의 crack, gasket 및 packing 재질에 대한 육안검사를 실시한 결과 ETA에 대한 영향이 없음을 확인하였다. 이는 유기산농도가 상대적으로 낮으므로 발전소 구성재질에 영향을 미치지 않은 것으로 평가된다.

3.3.4 불순이온 평가

ETA 주입 전·후 정상운전시 계통중의 불순이온을 비교해 보면 증기발생기를 제외한 2차계통의 부위에서 큰 변화가 없었으나 증기발생기 취출수에 대해서는 표 5와 같은 변화가 있었다. ETA 주입후 증기발생기 취출수중의 불순이온의 변화를 보면 Na⁺, Cl⁻이온은 감소하였고, SO₄⁻²이온은 증가하였다. Na⁺이온의 농도가 낮아진 것은 암모니아 주입시 보다 ETA 주입시가 복수탈염설비의 이온교환수지에서 Na⁺에 대한 선택도가 증가하였기 때문인 것으로 생각되며(Na⁺이온에

대한 선택도는 암모니아 type시는 0.81이고, ETA type시는 1.73이었다.⁹⁾, 또한 Na⁺이온의 농도가 낮아짐에 따라 MOR(Molar Ratio)값이 낮아져 증기발생기내의 부식환경은 보다 완화된 것으로 평가된다. 여기서 MOR값은 Na⁺/Cl⁻+SO₄⁻²의 비로서 ETA 변경 전에는 염화암모늄을 인위적으로 소량 주입하여 0.6~0.8이 유지되었으나, 변경 적용후에는 염화암모늄을 주입하지 않아도 0.8 정도로서 caustic 분위기가 보다 완화된 것으로 생각된다. Cl⁻이온이 낮아진 것은 기존 사용중이던 암모니아보다는 ETA의 순도가 좋기 때문인 것으로 생각된다. 한편 sulfate의 농도가 증가함을 보였으나 이는 증기발생기가 교체되었고, 슬러지 퇴적량이 낮아 슬러지 틈새에 의한 잠복현상(hide-out)이 발생되지 않기 때문인 것으로 생각된다.

표 5. 증기발생기 취출수중 불순물 이온농도

(단위 : ppb)

	AVT	ETA
Na ⁺	0.7	0.35
Cl ⁻	1.5	0.47
SO ₄ ⁻²	1.3	3.16

3.3.5 증기발생기 잠복방출시험 (hideout return test) 결과

증기발생기의 틈새부식환경을 평가함에 있어서는 발전정지시 증기발생기 취출수의 분석결과로부터 유기산의 영향에 대한 증기발생기 잠복방출시험 결과를 평가하는 것이 매우 중요하다. ETA 수처리법 적용에 따른 증기발생기 잠복불순물의 변화추세를 분석한 결과 이온 불순물은 크게 감소하였음을 확인하였다. 표 6에 ETA 주입 전후의 이온불순물의 누적방출량의 결과를 비교하였으며 양이온 및 음이온의 값이 많이 감소한 것은 증기발생기 교체직후 수처리법을 변경 적용함으로 인한 틈새의 잠복방출이 없었던 것으로 평가되며, ETA 수처리에 있어서 문제점인 유기산의 틈새 농축현상은 미미한 것으로 증기발생기 틈새의 건전성에는 영향을 끼치지 않는 것으로 평가된다.

표 6. 증기발생기 잠복방출시험 결과(S/G-A/B)

(단위 : gram)

	Crevice pH	Na	K	Cl	SO ₄	Cumulated return Organic acids
AVT	중성	11.7/8.0	5.4/4.5	4.2/3.4	289.0/349.6	-
ETA	중성	0.5/0.6	0.1/0.2	0.5/0.5	29.0/27.9	0.9/0.9

4. 결론

고리 1호기의 2차측 pH 조절약품을 암모니아에서 에탄올아민으로 변경 적용을 위한 최적 ETA 주입농도 결정 및 1주기 운전후 적용결과는 다음과 같다.

1. 에탄올아민 최적주입농도는 급수계통의 철분농도 변화추이와 복수탈염기, 증기발생기 취출수 탈염기의 채수량을 고려하여 1.8ppm으로 결정하였다.

2. 에탄올아민의 주입으로 2차계통의 pH(T)가 증가하였고, 특히 부식생성물의 주요 발생부위인 습증기 영역의 MSR계통의 pH(T)가 크게 증가하여 이 부위의 마모부식(FAC)을 감소시킴을 확인하였다. 주급수의 ETA 농도를 1.8ppm으로 유지할 경우 증기발생기 입구의 철분농도가 6.1ppb에서 1.84ppb로 69.8% 감소하였고, heater drain은 6.1ppb에서 1.85ppb로 69.7% 감소하였다.

3. 증기발생기로부터 제거된 슬러지량은 증기발생기 1기당 11.3kg으로 AVT 운전시의 95.8kg에 비해 88.2% 감소한 것으로 나타났으며, 증기발생기 입구에서의 철분농도가 ETA 주입전에 비해 4.26ppb 감소함으로 인해 연간 철 슬러지 유입감소량이 약 53kg(증기발생기 1기당) 감소되므로 ETA의 효과가 우수함이 입증되었다.

4. ETA 열분해에 의한 계통수중의 유기산농도가 증가하였으나 유기산의 총 이온농도는 약 30 ppb정도로 외국의 선형 적용발전소의 값보다 낮았으며, 유기산에 의한 터빈의 영향 등 재질에 미치는 악영향이 없었음을 확인하였다.

5. ETA법 적용으로 증기발생기의 슬러지 퇴적량이 감소함에 따라 불순이온의 농축, 국부과열 등 전열관 부식유발 환경을 크게 완화시켜 증기발생기의 건전성 확보에 크게 기여할 것으로 기대되며, 국내 타 원전(PWR)에 확대 적용예정이다.

참고문헌

1. Strauss, S.D., "Water Chemistry Improvements Enhance Steam-System Reliability", Power International Edition, Fourth Quarter, 1990.
2. Berge, P., and Nordmann, F., "PWR Secondary Water Chemistry and Corrosion", JAIF International Conference on Water Chemistry, Tokyo, April, 1998.
3. Passell, T.O., "Advanced Steam Cycle Water Chemistry Overview", EPRI Workshop, Tampa, Florida, Sept. 25-27, 1990.
4. Sawochka, S.G., et. al., "Effects of Alternate pH Control Additives on PWR Secondary Cycle Chemistry", Electric Power Research Institute, EPRI NP-5594, 1988.
5. Electric Power Research Institute, "PWR Secondary Water Chemistry Guidelines", EPRI TR-102134 rev.3, 1993.
6. 박광규외, "고리1호기 에탄올아민(ETA) 적용연구", 전력연구원, TM,97CS13, M1998,468, 1998.
7. Tremaine, P.R., and LeBlanc, J.C., Journal of Solution Chemistry, 9,6, 1980.
8. Millett, P.J., and Passell, T.O., "Qualification Testing of Three Advanced Amines for Secondary-System pH Control in Once-Through Steam Generator Plants", EPRI TR-103098, 1994.
9. Millett, P.J., "PWR Advanced Amine Application Guidelines", EPRI TR-102952-R2, 1997.