

고리 1호기 2차계통 에탄올아민 수처리기술 적용결과 고찰

A Study on the Application of ETA Chemistry at Kori Unit 1

박광규, 원도영
한국전력공사 전력연구원
대전광역시 유성구 문지동 103-16

이상학, 홍영완
한국전력공사 고리원자력본부
부산광역시 기장군 장안읍 고리 216

요 약

고리 1호기의 증기발생기 2차계통 습증기 영역의 탄소강 마모부식을 감소시키기 위하여 수처리법을 암모니아-AVT(all volatile treatment)에서 ETA(ethanolamine)-AVT법으로 변경 적용중에 있다. 증기발생기 입구의 ETA 농도를 1.8ppm으로 운전한 결과 습증기 영역인 MSR(Moisture Separator, Reheater)부위와 급수가열기 배수측의 pH(T)가 각각 6.35, 6.41로 암모니아 주입시보다 약 0.4~0.5 증가하였으며, 증기발생기 입구수의 철분농도는 암모니아 주입시보다 70.9%, heater drain에서는 71.1% 감소함을 보였다.

Abstract

To reduce flow accelerated corrosion of carbon steel on secondary system of Kori Unit 1, feed water treatment method was changed to ethanolamine(ETA)-chemistry from ammonia-AVT(all volatile treatment) as a demonstration plant in Korea. When ETA concentration at final feed water was 1.8ppm, pH(T) of MSR(Moisture Separator, Reheater) and heater drain was 6.35 and 6.41 respectively which were 0.4 through 0.5 higher than those of ammonia-AVT. Iron concentration reduced by 70.9% at final feed water and 71.1% at heater drain compared to existing ammonia-AVT.

1. 서 론

국내 PWR(Pressurized Water Reactor) 발전소의 2차계통 수처리기술은 화력발전소의 운전경험을 토대로 불순물을 연질 슬러지로 변형시켜 배출시키는 인산염처리법을 적용하였으나, 인산이온에 의한 감속부식(wastage)이 발생됨에 따라, 70년대 후반부터는 암모니아와 하이dra진과 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 퇴적부위에

서 응력균열부식 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 부식발생 부위로 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 국내 최초로 기존의 AVT법에서 에탄올아민(ETA법, ethanoleamine) 수처리법으로 변경 적용중에 있다.⁶ 본 논문에서는 고리 1호기의 2차측 수처리법을 ETA법으로 변경 적용함에 따른 계통수질의 변화추이와 부식생성물의 거동을 분석하여 수처리법 변경 적용에 따른 효과 등에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

주급수의 초기 ETA 주입농도는 해외 선형 원전의 경험치와 EPRI가 개발한 전산프로그램인 chemWORKs code를 이용하여 예측한 결과 2차계통 각 부위별 ETA의 농도분포, 철분농도분포, 운전온도에서의 pH(T) 등을 고려하여, 2ppm 부근에서 가장 효과적인 것으로 나타났다. 따라서 고리 1호기의 초기주입 ETA 농도를 2ppm부터 시작하여, 주입초기부터 계통부위별 아민농도 분포, 철슬러지농도 저감효과, 복수탈염설비 운전부하와 증기발생기 취출수 탈염기의 운전부하 등을 고려하여 최적 주입농도를 결정토록 하였고, 실험조건은 표 1과 같이 4가지로 구분하였다.

ETA는 한국포리올사의 99% 약품을 8~9.5%로 희석하여 0.8~1.0kg/hr(as ETA)되도록 주입하였고, 주입점은 복수탈염설비 출구이다. ETA를 주입하기 전후 2차계통 각 부위별 수질을 분석하였으며, 분석항목은 pH, 전기전도도, Na⁺, Cl⁻, SO₄⁻², N₂H₄, ETA, NH₃, Fe, acetate, formate, glycolate 등이다. pH는 Orion사의 pH meter(model 420A)를, 전기전도도는 Orion사의 전기전도도 측정기(model 170)를, Na⁺이온은 Orion사의 Sodium 이온측정기(model 1511A)를 이용하여 측정하였고, 양이온 및 음이온의 분석은 Dionex사의 Ion Chromatography(model 2000i)를 사용하였으며,

표 1. 고리 1호기 ETA 실험조건

실험조건	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

column은 Ionpac CS 10, AS4A-SC, TAC-2, TCC-2이고, detector는 CDM-Ⅱ를 사용하였다. 분석에 사용된 표준용액은 한국표준과학연구원에서 제공한 CRM(Certified Reference Materials)을 이용하였다. 급수계통의 철분농도는 이온성과 입자상을 동시에 측정하고 분석농도 한계를 높이기 위하여 양이온교환수지가 부착된 Toray사의 RX-1(CP-1) filter와 Millipore사의 0.45 μ m의 membrane filter를 장착시킨 integrated sampler를 사용하였으며, 약 200L 정도 농축하여 채취한 시료를 산으로 용해하여 맑은 용액을 만든 후 Shimadzu사의 ICP-AES(inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, model ICPS-1000IV)로 분석하였다. 기존 설치된 sample rack은 현장 시료채취 지점에서부터 약 50~60m 이상 멀리 떨어져 대표시료 채취에 어려움이 있을 것으로 예상되어 증기발생기 입구수의 시료채취 라인은 그림 1과 같이 현장에 설치하였으며, 길이는 5m이다. 현장 시료채취 장치는 ETA법의 적용결과를 평가하는데 매우 효과적이었다.

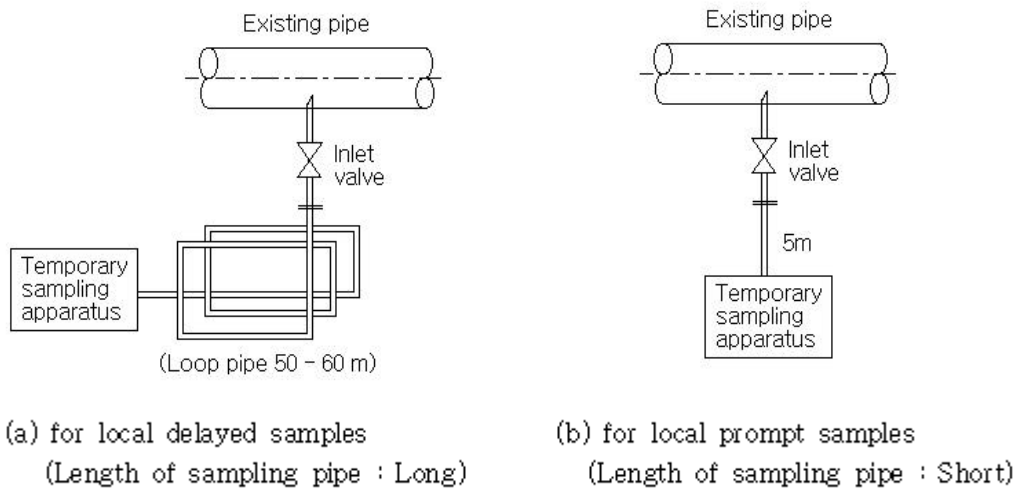


그림 1. 부식생성물 시료채취라인

3. 고리 1호기 2차계통 설계특성 및 주요 정비이력

고리 1호기는 미국 웨스팅하우스사의 587MWe 가압 경수로형으로 복수기는 해수냉각방식이며 초기 알루미늄-브래스(Al-brass) 복수기 전열관에, 급수가열기는 구리합금으로 제작되었다. 그러나 최초 설계상의 오류로 인한 복수기의 잦은 해수누입과 발전소 기동시의 복·급수계통의 높은 용존산소, 그리고 초창기 2차계통내 급수가열기, 복수기내의 구리합금 재질로 인한 구리 슬러지의 다량 증기발생기 유입 등으로 증기발생기 전열관 부식열화는 인코넬 재질의 증기발생기 전열관에서 겪고 있던 거의 모든 부식유형을 차례로 겪게 되었다. 따라서 이들 문제를 해결하기 위하여 복수기 전열관을 티타늄관으로, 급수가열기를 스테인레스 재질로 교체하였고, 복수기 해수누설시 유입되는 염분 정화처리와 기동시 복수정화처리를 목적으로 복수탈염설비를 설치하였다. 복수탈염설비의 운전방식은 부분 유량운전(통상 전체복수의 13% 수준)을 하고 있으며 계통수질오염, 복수기 누설, 기동시에는 전 유량운전(전체복수의 100%)을 하고 있다.

고리 1호기의 증기발생기 부식열화 현상은 가동년수가 경과함에 따라 점식(pitting)에서 일차측 응력균열부식, 이차측 응력균열부식으로 열화유형이 다양해지고 빠르게 진행되어 증기발생기 전열관 부식완화를 위한 수화학 환경개선, 설비개선 등 많은 노력을 하였으나 전열관 관막음수(684개, 11.5%)가 제한치에 근접하고 발전소 안전성을 저해하기 때문에 증기발생기를 교체(Inconel-690)하여 운전중에 있다. 고리 1호기의 주요 기기의 사양은 표 2와 같다.

표 2. 고리 1호기 주요기기 사양

기기명	항 목	사 양
원자로	형식	W PWR Two-Loop
	열출력(MW(t))	1723.5
	노심출구온도(°C)	319.3
	노심입구온도(°C)	282.9
증기발생기	계통압력(Kg/cm ²)	157.3
	형식	순환형 Vertical U-tube(W 51 Series)
	전열관 재질	인코넬 690MA
	증기발생율(T/hr)	1,700
	계통압력(Kg/cm ²)	55.6
터빈	증기온도(°C)	270.5
	수량	2
터빈	형식	Tandem compound three casing four flow exhaust reheat regeneration type
	용량(MWe)	587

4. 결과 및 고찰

고리 1호기의 2차계통 pH 조절약품을 암모니아에서 에탄올아민으로 변경 주입함에 따른 계통수의 수질변화는 다음과 같다.

4.1 2차계통 약품농도 및 pH 변화 추이

고리 1호기 2차계통의 최종 주급수(FW)의 ETA농도를 2.0ppm으로 주입한 결과 각 부위별 ETA 농도분포는 그림 2와 같다. 에탄올아민은 기존 사용하고 있는 암모니아보다 상대적으로 휘발도가 낮으므로 증기발생기 취출수의 약품농도는 주급수의 주입농도보다 약 2배정도 높게 나타난 반면 복수계통의 약품농도는 낮게 나타났다.

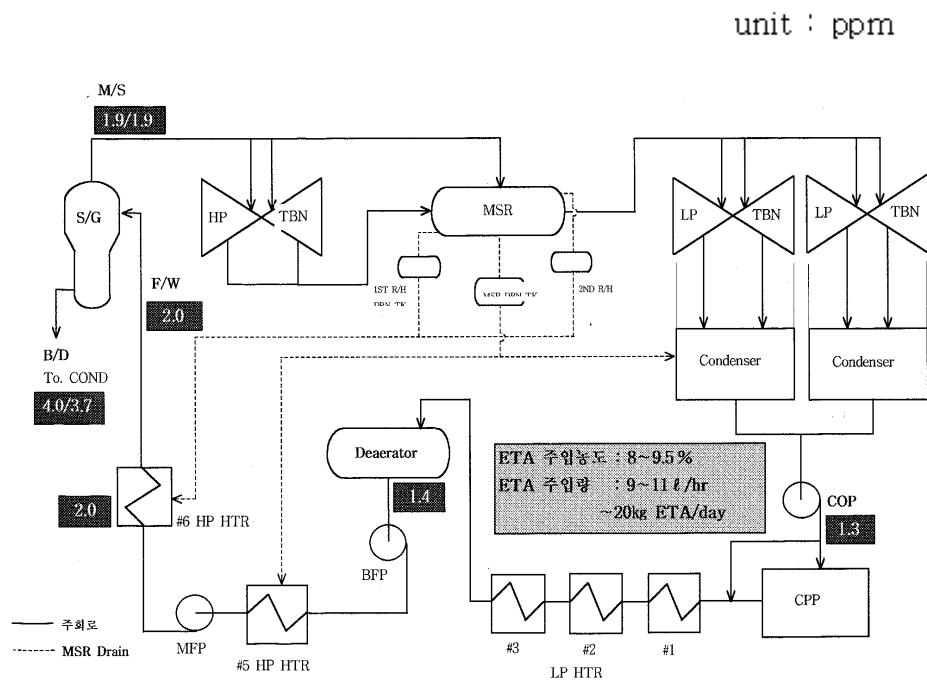


그림 2. 고리 1호기 각 부위별 ETA 농도분포

한편, pH 조절약품으로 암모니아를 사용하는 AVT법과 에탄올아민을 주입하는 ETA법을 각각 적용함에 따른 각 부위별 pH(25℃)와 pH(T)는 표 3과 같다. pH(25℃)는 ETA법 적용시 AVT법보다 낮은 값을 보였으나 실제의 부식환경에 영향을 주는 pH(T)는 ETA법 적용시 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 5.95에서 ETA법으로 변경 적용할 경우에는 6.35로 크게 증가함을 보여 습증기 계통의 마모부식 저감에 효과적일 것으로 기대된다.

표 3. 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	9.25	9.2	9.2	9.6	9.3	-
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

4.2 수처리법 변경이 철분농도 거동에 미치는 영향

적용 수처리법에 따른 2차계통 부위별 철분농도의 거동은 그림 3과 같다. 암모니아를 주입하는 AVT법과 ETA를 주입하는 ETA법으로 구분하였고, 변경초기에 주입한 ETA농도가 일정한 값을 나타내어 안정한 수질을 보일 때 까지를 transition 기간으로 표시하였다. AVT법에서 ETA법으로 변경됨에 따라 2차측의 모든 부위에서 철분농도가 크게 감소함을 확인하였다. 특히 증기발생기내의 슬러지 퇴적량을 좌우하는 증기발생기 입구수(FW)의 농도가 6.1ppb에서 1.77ppb로 70.9% 정도 감소하였고, 습증기 영역인 heater drain 계통은 6.1ppb에서 1.76ppb로 71.1% 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

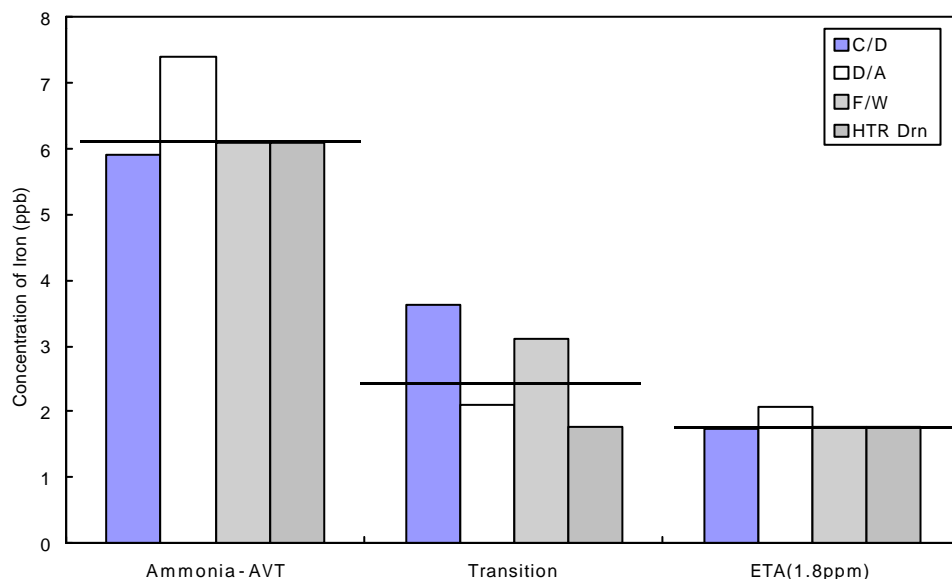


그림 3. 수처리법별 철분농도 변화

4.3 유기산 농도와 양이온 전기전도도 변화

증기발생기 취출수의 유기산농도와 양이온 전기전도도의 변화는 각각 그림 4, 5와 같다. 예측한 바와 같이 ETA의 열분해에 의해 생성된 유기산의 농도가 증가됨을 확인하였다. ETA 주입농도가 증가함에 따라 유기산농도가 증가하였으며, 이에 따라 양이온 전기전도도 값도 증가함을 보였다. 그림에서 보는 바와 같이 acetic acid가 1~3ppb에서 8~11ppb로 상승하였고 AVT법 적용시에서는 검출되지 않았던 formic acid와 glycolic acid가 각각 5~10ppb, 14~18ppb 검출되었으나, ETA의 열분해에 의해 생성된 유기산은 총 30ppb 수준으로 미국의 선행 적용발전소에 비하여 낮은 수준이었다. 아민의 열분해에 의해 생성되는 유기산은 계통의 pH를 저하시켜 터빈에 영향을 줄 수

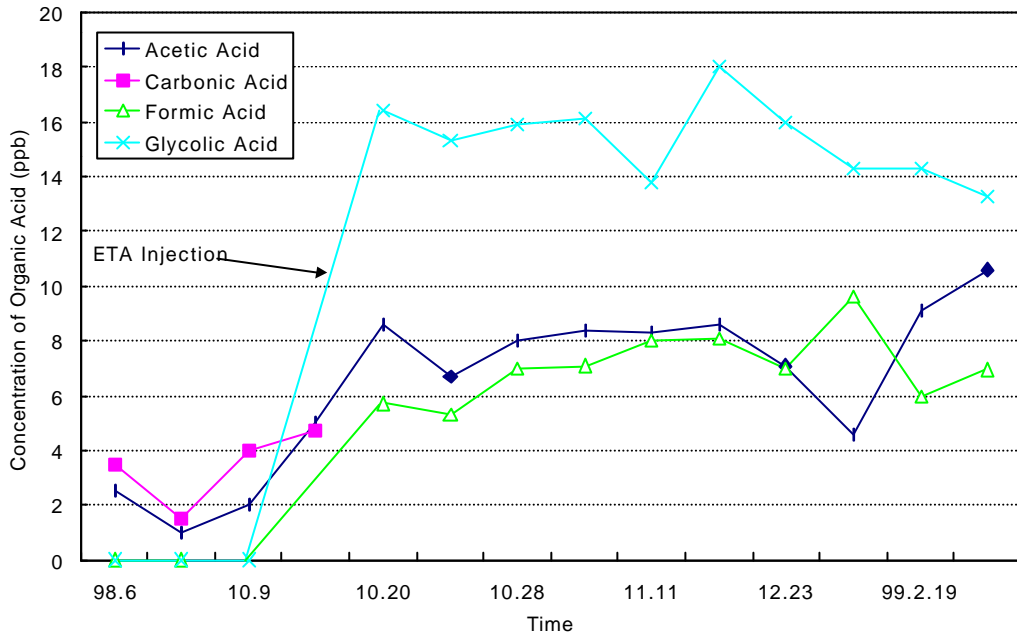


그림 4. 증기발생기 취출수의 유기산 농도 변화

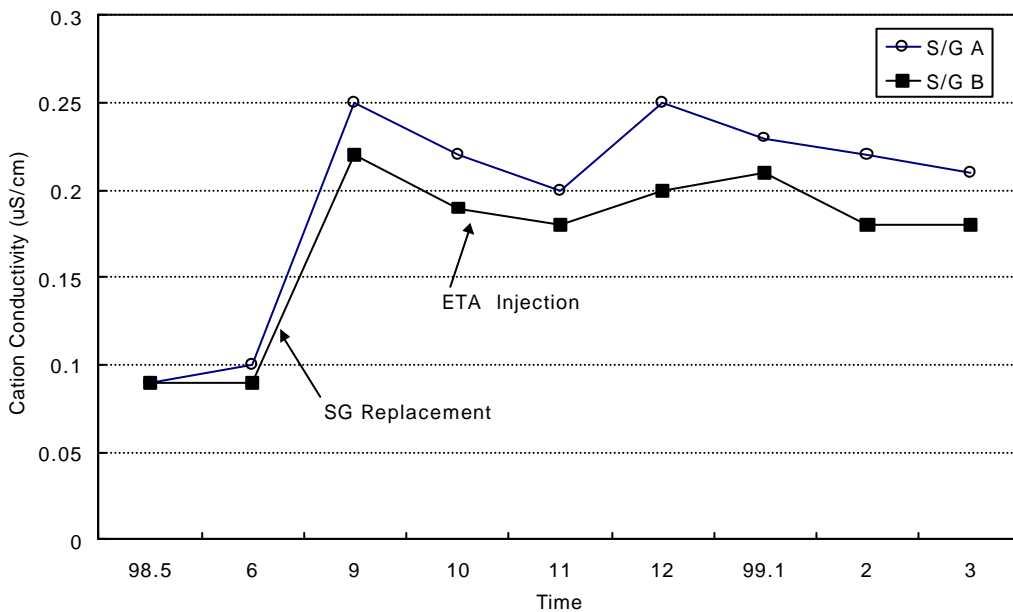


그림 5. 증기발생기 취출수의 양이온 전기전도도 변화추이

있으므로 유기산농도의 관리는 중요하다. 그러나 이미 미국의 여러 발전소에서 아민약품의 열분해에 의하여 생성된 유기산이 터빈 부식에 영향을 미치지 않는 것으로 발표하고 있으며,⁸ 고리 1호기의 유기산농도는 상대적으로 낮으므로 발전소 구성재질에 영향을 미치지 않을 것으로 예상되나, 추후 정기 보수기간중에 면밀히 검토할 계획이다.

고리 1호기에서 ETA법으로 변경 적용함에 따라 계통의 양이온 전기전도도 값은 약 $0.15\mu\text{s}/\text{cm}$ 정도 증가함을 보여, ETA 분해에 의한 유기산농도의 영향은 매우 미약한 것으로 밝혀졌다.

4.4 계통수중의 불순물 농도 변화추이

ETA주입후 계통수중의 불순이온의 변화추이는 그림 6과 같다. Na^+ , Cl^- 이온은 감소하였고, SO_4^{2-} 이온은 증가하였다. '98년 9월경의 높은 농도는 증기발생기 교체후 초기 운전단계에서 교체한 새로운 증기발생기내의 방청물질 등에 의하여 생긴 불순물질로 생각된다. Na^+ 이온의 농도가 낮아진 것은 암모니아 주입시 보다 ETA 주입시가 복수탈염설비의 이온교환수지에서 Na^+ 에 대한 선택도가 증가하였기 때문인 것으로 생각된다. 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 $\text{Na}^+/\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ 의 비로서 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 sulfate농도는 약간 증가함을 보였으나 이는 증기발생기가 교체되었고, 슬러지 퇴적량이 낮아 슬러지 틈새에 의한 잠복현상(hidden-out)이 발생되지 않기 때문인 것으로 생각된다.

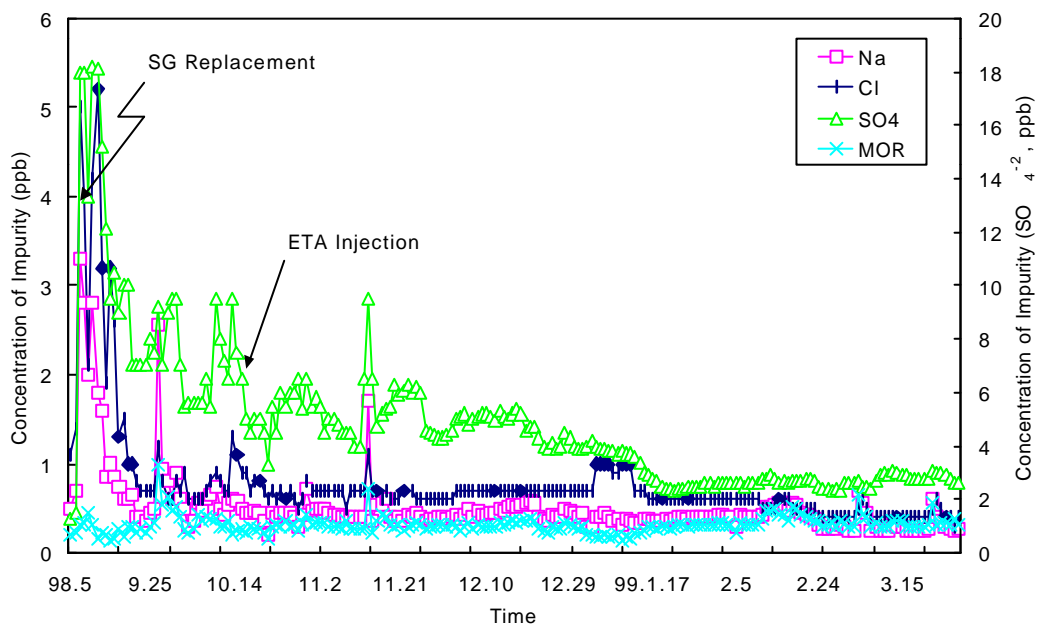


그림 6. 증기발생기 취출수에서의 불순이온 농도 변화

4.5 최적 약품주입농도 결정

ETA의 최적 주입농도를 결정하기 위한 시험을 표 1과 같은 조건으로 실시하였다. 시험조건별 증기발생기 입구수의 철분농도 변화추이는 그림 7과 같다. ETA의 농도가 증가할수록 철분농도가 감소함을 보였으며, ETA농도 1.8ppm일 때가 2.0ppm일 때보다 낮게 나타난 것은 ETA를 처음 주

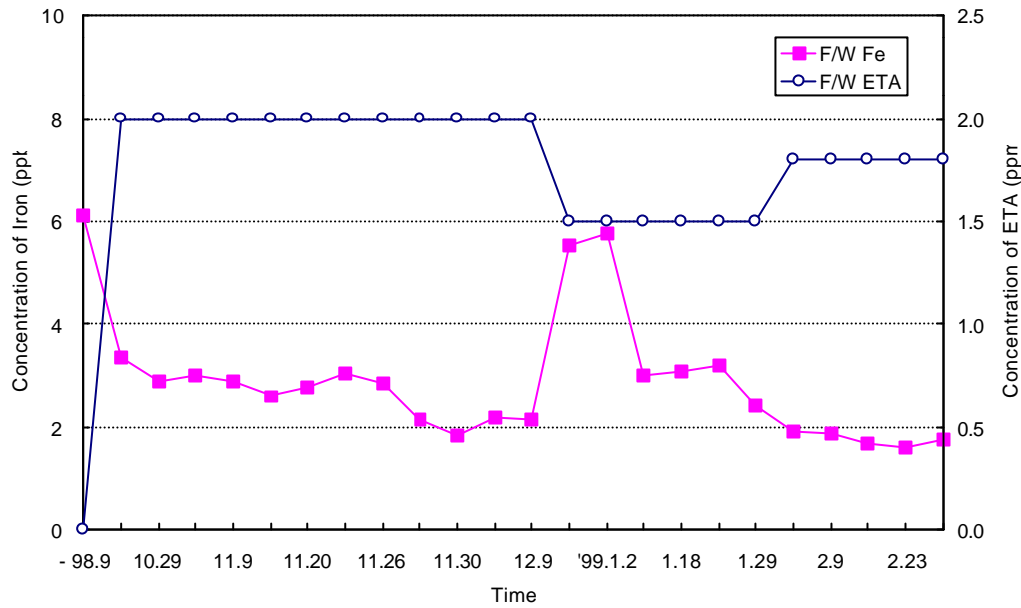


그림 7. 증기발생기 입구수의 ETA 농도변화에 따른 철분농도 변화추이

입한 후 수질조건이 안정되지 않은 조건인 transition 기간에 기인한 것으로 생각된다. 시험조건별 복수탈염설비와 증기발생기 취출수 탈염기의 채수량은 표 4와 같다. ETA농도 2.0 ppm일 경우 증기발생기 취출수 탈염기의 채수량이 급격히 감소하여 1.5ppm으로 감소시켰으나 그림 7에서 보는 바와 같이 철분농도가 크게 증가함을 보여 약품농도를 1.8ppm으로 상향조정하였다. 따라서 급수 계통의 철분농도 변화추이와 복수탈염기, 취출수 탈염기의 채수량을 고려하여 1.8ppm이 최적농도로 선정되어 현재 운전중에 있다.

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.

표 4. 시험조건별 복수탈염설비와 증기발생기 취출수 탈염기의 채수량

(unit : 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

5. 결론

고리 1호기의 2차측 pH 조절약품을 암모니아에서 에탄올아민으로 변경 적용한 후 고찰된 결과는 다음과 같다.

1. 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 2ppm으로 유지할 경우 습증기영역인 MSR 부위와 급수가열기 배수측의 pH(T)가 AVT법에 비하여 약 0.4~0.5 증가하였으며, 증기발생기 입구의 철분농도가 6.1ppb에서 1.77ppb로 70.9% 감소하였고, heater drain은 6.1ppb에서 1.76ppb로 71.1% 감소하였다.

2. 급수계통의 불순이온이 sulfate 이온을 제외한 전 항목에서 낮아짐을 보였고, 특히 Na이온의 농도가 낮아져 MOR비가 개선되어 부식환경이 완화됨을 확인하였다.

3. ETA 열분해에 의하여 계통수중의 유기산농도가 증가하였고, AVT법에서는 보이지 않았던 formic acid와 glycolic acid 가 검출되었다. 생성된 유기산의 총 이온농도는 약 30 ppb정도로 외국의 선형 적용발전소의 값보다 낮았으며, 양이온 전기전도도값은 약 $0.15 \mu\text{s}/\text{cm}$ 정도 증가함을 보여 유기산농도의 영향은 미약한 것으로 나타났다.

4. ETA법 적용으로 증기발생기의 슬러지 퇴적량이 감소함에 따라 불순이온의 농축, 국부과열등 전열관 부식유발 환경을 크게 완화시켜 증기발생기의 건전성 확보에 크게 기여할 것으로 기대되며, 향후, 정기 보수기간중에 슬러지퇴적 감소량을 측정하고 터빈계통을 포함한 구성재질의 적합성 등을 평가한 후 국내 타 원전에 확대 적용할 예정이다.

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, TM97CS13, 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.