

'99 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

탈기막식 산소 제거장치를 이용한 원자력발전소 보충수중의
용존산소 제거

Removal of Dissolved Oxygen from the Make-up Water of NPP
Using Membrane-based Oxygen Removal System

정근호, 강덕원, 성기방
전력연구원
대전시 유성구 문지동 103-16

김학진
월성원자력본부
경북 경주시 양남면 나아리 260

요 약

중수로 양단차폐계통에 포함되어 있는 용존산소는 계통재질의 부식과 직접적으로 관련되므로 이의 농도를 낮추기 위해 하이드라진에 의한 화학적 방법을 사용하고 있다. 하이드라진을 이용하는 방법은 온도에 대하여 제한적이며, 하이드라진 분해로 인한 수소발생과 하이드라진 자체의 독성 때문에 사용에 제약이 있다. 화학적 방법의 단점을 보완하고 원자로 차폐체 냉각수중의 용존산소를 효과적으로 제거할 수 있는 탈기막식 산소 제거장치를 개발하였으며, 성능시험을 완료하였다. 본 장치는 49°C 수온조건과 5 m³/h 유량에서 평형조건에 있는 400 ppb의 용존산소를 8 ppb로 처리하여 98%의 제거효율을 보였으며, 12 m³/h 유량에서는 1,150 ppb를 65 ppb로 처리하여 94%의 효율을 나타냈다.

Abstract

Corrosion control, in the end-shield cooling system of Wolsung Nuclear Power Plant, is directly related to the control of dissolved oxygen (DO). The current method, being used to deoxygenate the end-shield cooling water, is a chemical one that is to be the addition of reducing agent, hydrazine, to react with DO. This method has several limitations including high reaction temperature of hydrazine, unwanted explosive hydrogen gas production, and its intrinsic harmful property. This paper will introduce a new approach to remove DO using a Membrane-based Oxygen Removal System (MORS), and present data obtained on the performance test of the MORS.

1. 서론

수중에 존재하는 산소는 발전소 전 계통재질의 부식을 야기시키므로 관리·제어되어야 할 항목중의 하나이다. 지금까지 개발·상용되고 있는 용존산소 제거방법은 공급수에 하이드라진이나 아황산나트륨과 같은 환원제를 첨가하여 화학반응에 의해 산소를 제거하는 화학적 방법과 물의 증기압 부근까지 가열 혹은 감압하여 탈기하는 기계적 방법이 있다[1]. 화학적 방법의 하나인 하이드라진 제어법은 월성1호기 차폐체 냉각계통의 용존산소 제어에 사용하고 있으나 하이드라진 분해로 인한 수소발생과 하이드라진 자체의 독성 때문에 사용에 많은 제약을 받고 있다[2]. 화학적 방법의 진보된 형태로써 공급수 처리에 많이 이용되고 있는 촉매수지에 의한 용존산소 제거방법 (CORS: Catalytic Oxygen Removal System) [3-6]은, 수중에 주입하여 용해된 수소기체 혹은 하이드라진과 용존산소가 고압하의 촉매탑 내에서 귀금속 촉매에 의해 반응이 촉진되어 물을 생성시키면서 용존산소를 효과적으로 제거할 수 있으나, 장치비용이 상대적으로 비싸고, 폭발성 기체인 수소를 사용한다는 단점을 가지고 있다. 최근에 CORS 장치를 이용하여 고리원자력1호기 물처리실에서 공급수중의 용존산소 제거를 위한 시험운전을 장기간 실시하여 CORS의 용존산소 제거능력이 양호함을 입증한바 있다[6]. 기계적 방법인 탈기기에 의한 용존산소 제거방법은 ppb수준의 용존산소 농도를 유지시키기 어렵고, 설비가 대형이며 설치 및 운전비용이 높다는 단점을 지니고 있다.

탈기막식 용존산소 제거장치(MORS: Membrane-based Oxygen Removal System)에 의한 용존산소 제거 기술은 최근에 개발되어 반도체 초순수 제조 및 발전소 계통수 처리에 많이 이용되고 있는 신기술이다. 이 장치는 기계적 탈기방법인 진공탈기기와 용존산소 제거방법이 유사하나 규모 면에서 볼 때, MORS 장치(크기=2.5×4.5×2.5 m; Flow rate=170 m³/h, Inlet DO=saturated, Outlet=30 ppb)는 같은 처리용량의 진공탈기기의 탈기탑(φ1.8×H19.5 m)의 규모에 비해 약 7배 정도 작다[7]. 이처럼 탈기막식 용존산소 제거장치는 설비가 소형이고 장치비 및 유지비가 저렴하며, 별도의 화학물질을 공급할 필요가 없고, 설치공간에 맞도록 장치크기를 조절할 수 있으며, 기존의 배관에 쉽게 연결하여 저농도의 ppb수준까지 낮출 수 있다는 장점을 가지고 있다[8]. 따라서 본 논문에서는 탈기막에 의한 용존산소 제거기술, 탈기막식 용존산소 제거 LOOP 실험장치에 의하여 얻어진 실험결과, 월성1호기 양단차폐계통 보충수 중의 용존산소를 제거하기 위한 탈기막식 용존산소 제거장치의 특성과 성능시험결과 등에 대하여 논의하였다.

2. 실험

탈기막에 의한 용존산소 제거 실험을 위하여 실험용 LOOP(그림 1)를 구성하였으며, 용존산소 제거방법은 기체법(sweep gas mode), 진공법(vacuum mode), 혼합법(combo mode)중에서 진공법을 사용하였다[7]. 용존산소 농도는 수온, 유량, 진공도를 변화시키며 측정된 후 제거효율을 계산하였다. 진공도는 장치내 진공펌프의 회전수를 조절하여 760~20 torr 까지, 수온은 탱크내에 설치된 히터를 이용하여 20~50℃ 까지, 유량은 자동유량조절기에 의하여 급수펌프의 회전수를 변화시켜 0~30 ℓ/min 까지 변화시켰다. 탈기막은 획스트사(Hoechst Celanese Corp.)의 Liqui-Cel[®] 4×28-X40 Membrane Contactor를 사용하였다. 진공펌프는 NIKUNI사의 20SKSD-04를 사용하였으며, 급수펌프는 LG사 PM-401PI를 사용하였다. 진공펌프와 급수펌프의 회전수 조절을 위한 인버터는 LG사의 SV-008 IG-2를 사용하였다. 유량계는 SIGNET 3-5500을, 유량센서는 SIGNET 3-2536-PO를 사용하였다. 자동 유량조절은 유량센서와 연결된 유량계에서 나오는 4~20 mA 출력신호를 KONICS EC-5500S 조절계로 보내고, 조절계의 4~20 mA 출력신호를 펌프와 연결된 인버터로 보낸후 인버터 출력에 의한 펌프의 회전수를 조절함으로써

이루어졌다. 용존산소는 On-line 센서를 장착한 Orbisphere, Model 3600 용존산소 측정기를 이용하여 측정하였다. 용존산소 측정을 위해 On-line 센서로 들어가는 유량은 200 ml/min을 유지했다. 측정된 용존산소 농도는 RS-232 통신신호에 의해서 컴퓨터로 전송된 후 결과를 처리하였다. 고온실험시에는 냉각기와 냉수공급기(JEIO TECH, RBC-10)를 사용하여 측정용액을 20℃로 유지시켜 용존산소를 측정하였다. 실험에 사용된 급수량은 130 ℓ이며, 5 μm과 10 μm의 필터를 이용하여 입자를 거른 후 사용하였다. 급수탱크는 질소기체(99.9%)를 이용하여 밀폐하였다.

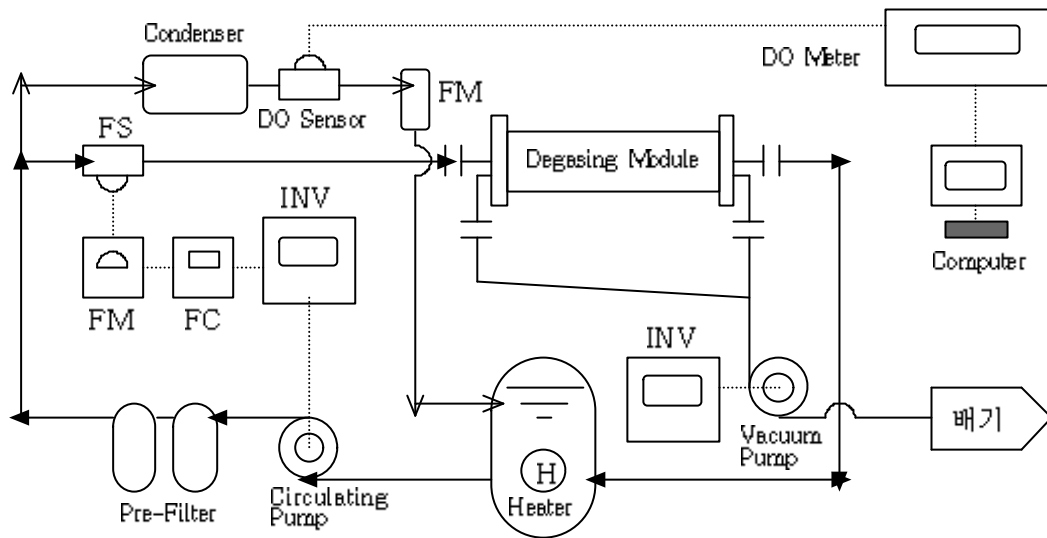


그림 1. 실험용 LOOP 장치 개략도

열성1호기 양단차폐계통 보충수 중의 용존산소 제거용 탈기막식 산소 제거장치의 성능시험은 대기과 노출된 탱크에 100 ℓ의 초순수를 채운후 급수펌프(GROUND FOS, CRN8-20)를 이용하여 급수를 순환시키며 수행하였다. 용존산소 농도는 탈기장치에 의한 처리속도와 대기로부터 산소가 녹아들어가는 속도가 평형인 상태에서 탈기막 모듈의 전단과 후단에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

탈기막에 의한 용존산소 제거 원리 및 모듈의 구조는 기술자료들에 많이 보고되었다[7-10]. 탈기막 모듈은 수 천개의 폴리프로필렌 다공성 중공사관(hollow fiber tube)을 포함하고 있으며, 이 소수성 막은 수용액상과 기체상이 막 표면의 작은 구멍(0.03 μm) 사이로 서로 섞이지 않고 접할 수 있도록 하는 지지체 역할을 한다. 물과 접하고 있는 기체상의 산소농도나 부분압력을 변화시켜 물로부터 용존산소를 제거할 수 있다. 탈기막을 이용한 용존산소 제거는 달톤의 부분압력 법칙과 헨리의 기체 용해도 법칙에 의해 설명된다. 달톤의 법칙에 의하면 일정온도에서 혼합기체의 전체 압력은 그 기체를 구성하고 있는 개개 성분이 나타내는 부분압력의 합과 같다 [11]. 또한, 헨리의 법칙에 의하면 수용액상에서 기체의 몰수(즉 부분압력)는 기체상에서의 그 기체의 부분압력에 직비례한다[11]. 이와같은 원리는 탈기막식 용존산소 제거장치의 성능에 중요한 영향을 끼치며, 또한 용존산소 제거효율은 서로 다른 운전법(진공법, 기체법, 혼합법)에 의해서 조절될 수 있다[7-10].

LOOP 실험 결과

탈기막의 용존산소 제거효율(Efficiency)은 모듈을 통과하기 전의 용존산소 농도($[DO]_{in}$)와 모듈을 통과한 후의 농도($[DO]_{out}$)를 측정하여 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$Eff. = ([DO]_{in} - [DO]_{out}) / [DO]_{in} \quad (1)$$

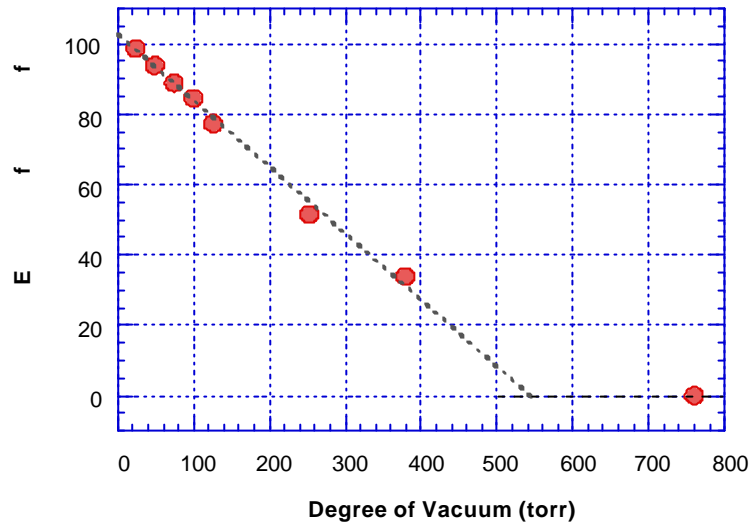


그림 2. 유량 15 ℓ/min, 수온 20℃ 일 때 진공도 변화에 따른 용존산소 제거효율 변화

유량 = 15 ℓ/min, 수온 = 20℃ 일 때 진공도 변화에 따른 탈기막의 용존산소 제거효율을 그림 2에 나타내었다. 진공도와 제거효율 사이에는 선형관계가 있으며, 진공도가 커질수록 용존산소 제거효율도 증가하였다. LOOP 실험장치로 얻을 수 있는 최대 진공도는 20 torr였으며, 이 진공도에서 용존산소 제거효율은 99.7%였다. 진공도가 70 torr일 때 제거효율은 88.9%로서, 진공도는 단지 50 torr의 차이를 보였지만 용존산소 제거효율은 약 11%의 큰 차이를 나타냈다. 이 실험은 진공법으로 시스템 제작시 진공도 유지의 중요성을 보여주고 있다. 그러므로 시스템 제작시 진공에 관련된 배관은 진공용으로 설계된 부품을 사용해야 하며, 시스템은 공기가 새지 않도록 설계하고 설치되어야 한다.

탈기막 모듈의 유량 변화에 따른 막의 성능시험을 위하여, 진공도는 20 torr로 수온은 20℃로 고정시키고 유량을 0~30 ℓ/min으로 변화시키며 용존산소 제거효율을 측정하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. Inlet DO는 진공이 걸리기 전 유입수의 용존산소 농도이며, Outlet DO는 진공이 20 torr로 유지된 후 처리수의 용존산소 농도를 의미한다. 시간은 단순히 data 취득시간이며, 진공을 걸기 전·후에 연속적으로 data를 취득하였다. 유량이 10 ℓ/min일 때 유입수의 용존산소 농도는 7,300 ppb이며 처리수의 농도는 81 ppb로 98.9%의 제거효율을 나타냈다. 유량이 적을수록 용존산소 제거효율이 증가하였다. 이는 유량이 적을수록 다공성 중공사막의 표면과 접촉할 기회가 많아지며 이로 인해 용존산소가 더 많이 제거되는 것으로 설명될 수 있다. Liqui-Cel® 4×28-X40 Membrane Contactor의 표준설계 유량은 5.7 m³/h이며 [7,8], 유량이 증가할수록 용존산소 제거효율이 감소하므로 시스템 설계시 탈기막의 표준설계유량을 넘지 않도록 하는 것이 중요하다.

탈기막의 용존산소 제거효율은 수온에도 큰 영향을 받는다. 수온의 변화는 용존산소의

이동속도와 물의 증기압에 영향을 미친다. 수온 변화에 따른 탈기막의 용존산소 제거효율 변화를 그림 4에 나타내었다. 진공펌프는 최대 회전수를 유지하도록 하였으나, 수온이 높아질수록 진공도가 떨어졌다. 이는 진공펌프의 크기가 작아서 흡입량이 적기 때문이다. 월성1호기 양단차폐 냉각수와 같은 온도인 50℃에서, 유입수의 용존산소 농도는 6,100 ppb이며 처리수의 농도는 38 ppb로 99.4%의 용존산소 제거효율을 보였다.

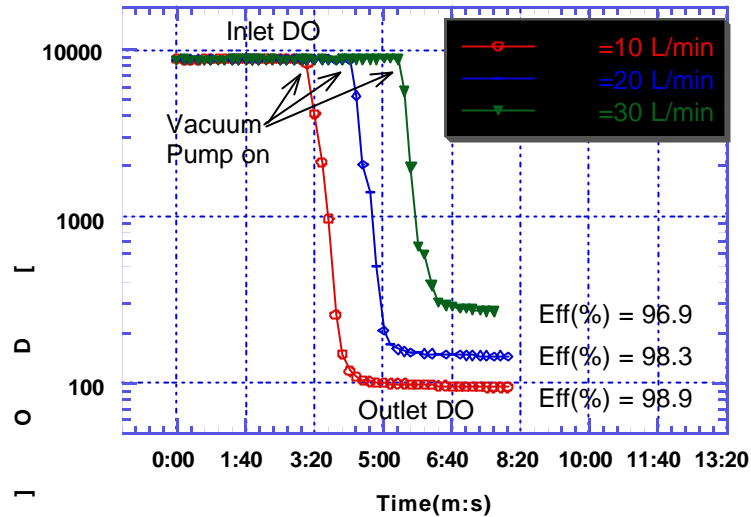


그림 3. 진공도 20 torr, 수온 20℃일 때 유량 변화에 따른 용존산소 제거효율 변화

온도가 증가할수록 제거효율도 증가하였다. 이는 온도가 증가하면 물의 수증기압이 증가하여 기체상의 산소분압을 낮추는 역할을 하기 때문에 용존산소가 기체상으로 쉬게 제거되기 때문이며, 또한 온도 증가로 인한 용존산소의 이동속도가 증가하기 때문이다.

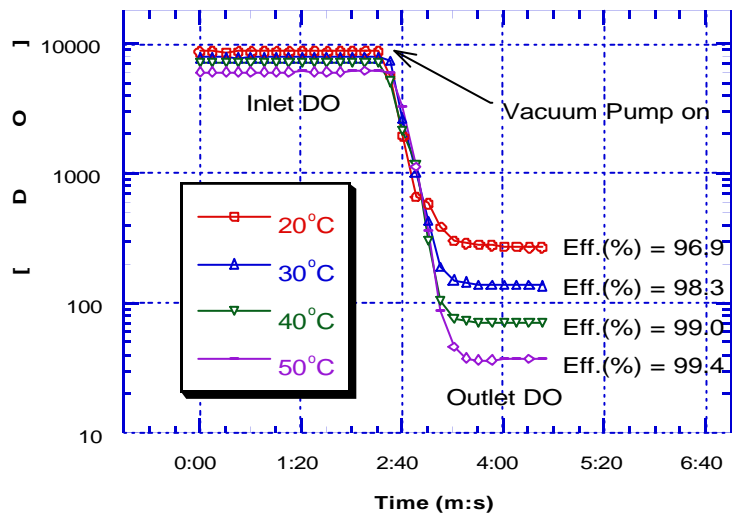


그림 4. 유량 30 ℓ/min 일 때 수온 변화에 따른 용존산소 제거효율 변화

온도 증가는 용존산소 제거효율 상승효과를 얻을 수 있으나, 습증기도 증가시키므로 시스템 설계시 진공펌프의 크기를 증가시키는 요인이 된다.

폐회로인 중수로 양단차폐계를 모사하기 위해 LOOP장치를 이용하여 시간의 변화에 따른 용존산소 농도변화를 관찰하였다. 탈기막식 용존산소 제거장치를 양단차폐계에 연결하여 연속운전할 때 시간변화에 따른 계통수중의 용존산소 농도변화를 예측한다면 장치를 효과적으로 운용할 수 있다. 시간 변화에 따른 LOOP장치의 급수탱크 내 용존산소의 농도변화를 관측하기 위하여, 수온 20~50℃, 유량 30 ℓ/min조건에서 실험을 수행하였으며, 결과를 그림 5에 나타냈다.

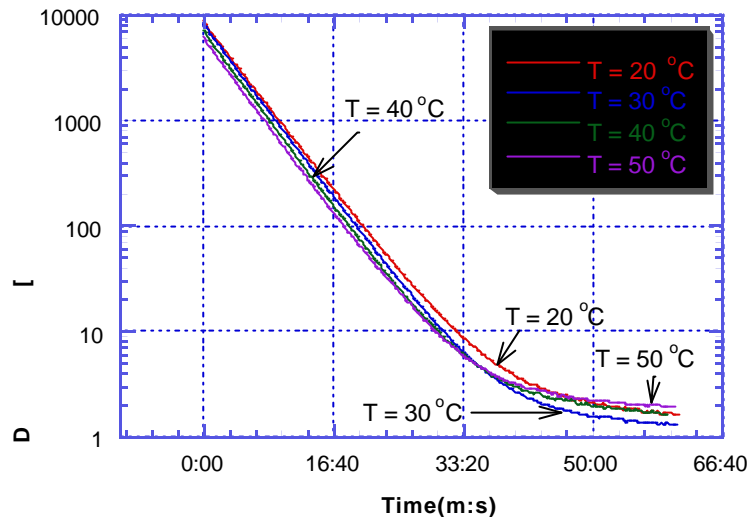


그림 5. 수온 20~50℃, 유량 30 ℓ/min조건에서 수온 변화에 따른 용존산소 제거효율 변화

폐회로에서 시간변화에 따른 용존산소 농도변화는 이론식 (2)에 의해서 살펴볼 수 있다. 여기서 $[DO]_0$ 와 $[DO]_t$ 는 급수탱크 초기 용존산소 농도와 시간 t 에서 용존산소 농도이고, W 는 급수펌프의 유량, V 는 급수의 총부피, $Eff.$ 는 용존산소 제거효율, t 는 처리시간을 나타낸다.

$$[DO]_t = [DO]_0 \times \exp\left\{-\left(\frac{W}{V}\right) \times Eff. \times t\right\} \quad (2)$$

수온 50℃에서 탈기처리 시간변화에 따른 용존산소 농도변화는 7,000 ppb~100 ppb까지는 오차범위내에서 이론치와 근사하였으나, 100 ppb~1 ppb 범위에서는 이론치로부터 벗어나는 경향을 보였다. 다른 온도에서도 같은 경향을 나타냈다. 이는 진공펌프의 배기용량의 한계 및 급수탱크 내부로 유입되는 공기에 기인한 것으로 여겨진다.

탈기막식 용존산소 제거장치 성능시험 결과

월성1호기 양단차폐계통 보충수 중의 용존산소를 제거하기 위하여, LOOP 실험결과에서 얻어진 경험을 바탕으로 탈기막식 용존산소 제거장치를 제작하였다. 본 장치는 두 개의 탈기막 모듈을 포함하고 있으며, 두 모듈의 밸브를 조작하여 직렬과 병렬 운전이 가능하도록 설계되었다. 장치의 사양을 표1에 나타냈다. 본 장치는 인버터에 의하여 유량을 0~13 m³/h 까지 조절할 수 있도록 설계되었으며 직렬운전시에는 5 m³/h로, 병렬운전시에는 12 m³/h로 유량을 조절하여 탈기막 모듈의 표준설계 유량 (5.7 m³/h)에서 운전될 수 있도록 하였다. 시스템 설계시 탈기막 모듈의

수는 처리하고자 하는 유량을 탈기막 모듈의 표준설계 유량으로 나누어 계산할 수 있다. 탈기막 모듈을 병렬로 연결하면 유량을 증가시킬 수 있고 직렬로 연결하면 용존산소 제거효율을 $[1 - (1 - \text{Eff.})^n]$ 만큼 높일 수 있다. 여기서 n은 직렬 연결한 탈기막 모듈의 수를 나타낸다.

표 1. 탈기막식 용존산소 제거장치의 사양

항 목	규 격
크 기	W1500×D900×H2,000 (단위: mm)
탈기막 모듈	Liqui-Cel TM 4×28-X40 Membrane Contactor 2개
중 량	438 kg
전 원	220V 삼상 60Hz
Dead Volume	85 ℓ
원수 조건	초순수
원수 사용온도	1~70℃
최고사용압력	SS316L 하우징 : 10.5 kg/cm ² 카트리지 : 수온=50℃, 8.4 kg/cm ²
처리가능 최고 유량	13 m ³ /h
INLET	50A JIS 10K F.F.
OUTLET	50A JIS 10K F.F.
GASKET	SILICON
계통수 배관 재질	SS304/SS316
진공 배관	GYROLOK TYPE TUBE (SS316)

표 2. 탈기막식 용존산소 제거장치의 성능시험 결과

25℃ 5 m ³ /h 20 torr					25℃ 12 m ³ /h 20 torr				
시험횟수	Eff.calc.	[DO] _{in}	[DO] _{out}	Eff.obsd.	시험횟수	Eff.calc.	[DO] _{in}	[DO] _{out}	Eff.obsd.
1	97.7 ± 0.8	380	8.7	97.6	1	87.7 ± 2.7	1620	211	87.0
2		350	9.2	97.4	2		1620	209	87.1
3		360	8.9	97.5	3		1620	205	87.3
4		360	8.6	97.6	4		1610	201	87.5
5		370	8.1	97.8	5		1610	202	87.5
평균				97.6 ± 0.1	평균				87.3 ± 0.2

49℃ 5 m ³ /h 70 torr					49℃ 12 m ³ /h 70 torr				
시험횟수	Eff.calc.	[DO] _{in}	[DO] _{out}	Eff.obsd.	시험횟수	Eff.calc.	[DO] _{in}	[DO] _{out}	Eff.obsd.
1	99.0 ± 1.0	370	7.4	98.0	1	95.2 ± 1.6	1200	76	93.7
2		400	8.1	98.0	2		1150	63	94.5
3		380	7.6	98.0	3		1200	59	95.1
4		395	7.5	98.1	4		1100	68	93.8
5		410	7.3	98.2	5		1150	65	94.3
평균				98.1 ± 0.1	평균				94.3 ± 0.6

여기서, $\text{Eff.obsd.}(\%) = ([\text{DO}]_{\text{in}} - [\text{DO}]_{\text{out}}) \times 100 / [\text{DO}]_{\text{in}}$

장치의 성능시험은 월성1호기 양단차폐계통수를 이용하여 이루어 졌으며, 시험용액의 수온이 25℃와 49℃인 경우에 대해서 각각 처리유량이 5 m³/h 와 12 m³/h인 경우로 나눠서 용존산소 제거효율을 5회씩 검사하였다. 여기서 얻어진 결과를 표 2에 나타냈다. 탈기막 모듈 2개를 직렬로

연결하여 49℃ 수온조건에서 운전해 본 결과, 5 m³/h 유량에서 평형조건에 있는 400 ppb의 용존산소가 8 ppb로 처리되어 98%의 제거효율을 보였으며, 병렬운전시에는 12 m³/h에서 평형조건에 있는 1,150 ppb의 용존산소가 65 ppb로 처리되어 94%의 효율을 나타냈다. 이 결과는 LOOP 실험에서 얻어진 결과와도 잘 일치하였으며, 획스트사의 탈기막의 성능계산 프로그램으로 얻어진 값과도 잘 일치하였다.

4 결 론

LOOP 실험에서는 진공도가 커질수록, 처리유량이 적을수록, 수온이 높을수록 탈기막의 용존산소 제거효율이 높아진다는 결론을 얻었다. 월성1호기 양단차폐계통 보충수중의 용존산소 처리용 탈기막식 산소 제거장치는 13 m³/h까지 용존산소 처리가 가능하며, 다양한 성능시험 조건에서 87~98% 용존산소 제거효율을 나타냈다. 탈기막식 산소 제거장치를 유량 5 m³/h, 용존산소 제거효율 98%인 운전조건으로 연속운전 한다면, 이론식 (2)에 의해서 총부피가 5 m³이고 용존산소 농도가 8,500 ppb인 보충수가 25 ppb 이하로 처리되는데 약 6시간 정도 소요될 것으로 예측된다. 월성1호기 양단차폐계통 냉각수의 총부피는 567 m³이므로 대용량을 처리할수 있는 탈기막식 용존산소 제거장치를 사용한다면 적당한 처리시간에서 용존산소를 기준치 이하로 낮출 수 있을 것으로 여겨진다.

감 사

본 연구의 용존산소 측정에 사용된 Orbisphere, Model 3600 용존산소 측정기를 대여해 준 (주)한일아셈 담당자께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I.I. Olikier, "Deaeration", in The ASME Hand Book on Water Technology for Thermal Power Systems, P. Cohen (ed.), chap. 15, ASME, USA (1989).
2. 김학진, "월성1호기 차폐냉각계통 용존산소 증가 원인 및 대책", 제9회 원전 화학분야 경험사례 발표집, pp. 135-159, 한국전력공사 (1996).
3. R.C. Dickerson, W.S. Miller, U.S. Patent, 4,556,492 (1985).
4. S.G. DeSilva, C.W. Hearp, U.S. Patent, 4,574,071 (1986).
5. 조영현, 이한수, 안도희, 나정원, 김용익, 배재흠, 박승빈, J. Kor. Nucl. Soc., 27, 619-625 (1995).
6. 고리1발 화학부, "촉매식 용존산소 제거설비 현장적용 시험결과 보고서", (1995).
7. Hoechst Celanese Corp., "Membrane Contactor Technology for Gas Transfer of Ultrapure Water", Private Communication (1998).
8. F. Wisler, Ultrapure Water, May/June, 27-33 (1996).
9. J. Judy, "Gas Transfer Membrane Performance at a Western Power Plant", Private Communication, Ecolochem Inc. (1998).
10. 정근호, 강덕원, "중공사막을 이용한 용존산소 제거기술 검토", '98 전력연-단527, 전력연구원 (1998).
11. G.W. Gastellan, Physical Chemistry, Chap. 2 and 14, 3rd Ed., Addison-Welsley Publishing, California (1983).