

원전 2차계통의 수화학 변화가 배관감육에 미치는 영향 분석

윤 훈^{1,2} · 황 경 모¹ · 문 승 재^{2,†}¹KEPCO E&C, 경상북도 김천시 혁신로 269²한양대학교 기계공학부, 서울특별시 성동구 왕십리로 222

(2015년 11월 3일 접수, 2015년 12월 9일 수정, 2015년 12월 14일 채택)

Analysis of Pipe Wall-thinning Caused by Water Chemistry Change in Secondary System of Nuclear Power Plant

Hun Yun^{1,2}, Kyeongmo Hwang¹, and Seung-Jae Moon^{2,†}¹KEPCO E&C, 269, Hyeoksin-ro, Gimcheon-si, Gyeongsangbuk-do, Korea²Mechanical Department, Hanyang University, 222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul, Korea

(Received November 03, 2015; Revised December 09, 2015; Accepted December 14, 2015)

Pipe wall-thinning by flow-accelerated corrosion (FAC) is a significant and costly damage of secondary system piping in nuclear power plants (NPPs). All NPPs have their management programs to ensure pipe integrity from wall-thinning. This study analyzed the pipe wall-thinning caused by changing the amine, which is used for adjusting the water chemistry in the secondary system of NPPs. The pH change was analyzed according to the addition of amine. Then, the wear rate calculated in two different amines was compared at the steam cycle in NPPs. As a result, increasing the pH at operating temperature (Hot pH) can reduce the rate of FAC damage significantly. Wall-thinning is affected by amine characteristics depending on temperature and quality of water.

Keywords : flow-accelerated corrosion, wall-thinning, water chemistry

1. 서론

발전소의 기기와 배관 내부는 고온, 고압, 고속의 유체에 노출되어 있다. 이로 인해 배관벽이 얇아지는 감육 (Wall-thinning) 현상이 발생한다. 유동가속부식 (Flow-Accelerated Corrosion, FAC)은 배관 내벽을 손상시키는 주요 원인이며, 1986년 미국의 Surry 원전에서 발생한 배관파열 사건 이래로 최근까지 크고 작은 손상 사례가 지속적으로 보고되고 있다¹⁻³⁾. 배관 감육현상은 1차적으로 배관의 벽두께를 얇게 하는 원인이 될 뿐만 아니라, 2차적으로 증기발생기 및 열교환기에 생성물이 누적되어 성능을 저하시키는 요인으로 작용할 수 있다. 국내 모든 원전에서는 감육 손상을 적절히 관리하기 위하여 감육관리 프로그램을 운영하고 있다.

미국 EPRI에서 발간한 NSAC-202L⁴⁾에 따르면 수화학

조건의 변경이 FAC로 인한 손상을 저감할 수 있음을 알 수 있다. 실제 운전 온도에서의 pH인 Hot pH가 증가하면 FAC로 인한 감육이 감소한다. 원전에서는 높은 Hot pH를 유지하기 위하여 상온에서의 pH인 Cold pH를 증가시키거나 pH 조절 아민을 변경하는 등의 방법을 사용하고 있다. 아민을 변경하는 경우 사용하는 아민의 특성에 따라 배관감육에 미치는 영향의 정도는 다를 수 있다. 암모니아와 같은 휘발성이 강한 아민은 2상 라인에서 감육저감 효과가 적은 반면, 에탄올아민 (ETA)과 같은 낮은 휘발성 아민의 경우 2상 라인에서 감육저감 효과가 클 수 있다^{4,5)}.

국내 원전에서는 pH 조절 아민을 암모니아에서 ETA로 변경한 바 있다. 원전의 2차계통 유체는 증기사이클을 순환하면서 압력, 온도 및 상태가 지속적으로 변한다. 발전소 2차계통 유체의 Cold pH는 대체로 일정하게 유지되나, 증기사이클을 순환하면서 온도 및 건도가 변하면 이에 따라 Hot pH는 변하게 된다. 또한, pH 조절제로 사용되는 아민의 특성도 유체의 Hot pH에 영향을 미치게 된다.

[†] Corresponding author: smoon@hanyang.ac.kr

본 논문에서는 증기사이클 내 주요 라인에서 pH 조절제 로 사용되는 아민의 변경이 FAC로 인한 손상에 미치는 영향을 분석하였다. 이를 위하여, 우선 원전 2차계통 유체에 아민을 첨가함에 따라 Hot pH가 계산되는 과정을 분석하였다. 그리고, FAC 예측프로그램을 통해 발전소 2차계통 주요 배관에서 아민의 변경으로 인한 감육률 변화를 분석하였다.

2. 원전 2차계통의 아민 첨가에 따른 pH 변화

물은 상온에서 pH 7이지만 온도가 올라갈수록 pH는 낮아진다. 원전의 2차계통 유체는 응축기에서 급수가열기를 지나면서 점차 온도가 올라가고, 이로 인해 고온에서 pH가 점차 낮아진다. pH가 낮아지면 탄소강으로 제작된 배관에서 유동가속부식이 발생한다. 발전소에서는 이를 방지하기 위하여 유체에 아민을 첨가하여 고온에서 pH가 낮아지는 것을 방지한다.

식 (1)은 물에 대한 이온화 반응이다. 물분자가 H^+ 와 OH^- 로 분해되는데 이에 따른 물의 이온화상수 (K_w)는 식 (2)와 같이 표현된다. 식 (2)와 같이 물의 이온화상수는 수소이온 농도 ($[H^+]$)와 수산화이온 농도 ($[OH^-]$)를 이용하여 구할 수 있으며, 순수한 물은 수소이온 농도 ($[H^+]$)와 수산화이온의 농도 ($[OH^-]$)는 같으므로, pK_w 는 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.



$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (2)$$

$$pK_w = -\log(K_w) = -2\log[H^+] = 2pH \quad (3)$$

물에 아민이 첨가되면 물이 이온화되는 반응과 아민 (B_n)이 이온화되는 반응이 동시에 진행되는 데 이러한 반응은 식 (4), (5)로 표현할 수 있다. 이를 이온화상수로 표현하면 식 (6), (7)과 같이 정리할 수 있다.



$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (6)$$

$$K_{B_n} = \frac{[B_nH^+][OH^-]}{[B_n]} \quad (7)$$

아민의 초기 농도 (B_{n0})는 이온화 되지 않은 아민 농도 (B_n)와 이온화된 아민농도 (B_nH^+)의 합이므로 아래 식 (8)과 같이 표현할 수 있다⁽⁶⁾.

$$[B_{n0}] = [B_n] + [B_nH^+] \quad (8)$$

또한, 평형상태에서는 양전하와 음전하의 합이 같으므로 이를 식 (9)와 같이 표현할 수 있다.

$$[B_nH^+] + [H^+] = [OH^-] \quad (9)$$

상기 식을 수소이온농도에 대한 함수로 변환하면 식 (10)과 같이 표현할 수 있다. 물의 이온화상수 (K_w)와 아민의 이온화상수 (K_{B_n}), 그리고 아민의 초기 농도 ($[B_{n0}]$)를 알면 수소이온농도 ($[H^+]$)는 Newton Method를 이용하여 식 (10)을 통해 구할 수 있다. 수소이온농도가 계산되면, 이를 통해 액체상태에서 pH를 구할 수 있다.

$$\frac{K_{B_n}[B_{n0}]}{\left(\frac{K_w}{[H^+]} + K_{B_n}\right)} + [H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad (10)$$

FAC 손상 예측프로그램인 CHECWORKS에서는 초기 아민 농도를 ppm 단위로 입력한다. 농도의 단위는 mg/l , ppm, M (몰농도) 등 여러 가지로 사용된다. 위 식 (10)의 아민의 초기 농도 (B_{n0})는 몰농도를 의미하므로, 식 (11)을 통해 ppm을 몰농도로 단위 환산이 가능하다. 본 연구의 분석 대상인 암모니아의 몰당량은 17.03 g/mol이며, ETA의 몰당량은 61.08 g/mol 이다.

$$[B_{n0}] = \frac{\text{농도 [ppm]}}{\text{몰당량 [g/mol]}} \quad (11)$$

위의 방법을 통해 액체상태에서 아민 첨가에 따른 pH를 계산할 수 있다. 그러나, 실제 발전소의 2차 계통 유체는 액체의 단일 상만 존재하지 않는다. 내부 유체는 증기사이클을 거치면서 가열되어 액체와 기체로 분리되어 2상의 유체로도 존재하는데, 이때 분리된 액체에서의 아민의 농도는 단상의 액체에서의 농도와 다르다. 액체의 아민농도와 기체의 아민농도는 식 (12)와 같이 상대휘발도 (RV, Relative Volatility)로 표현된다⁽⁷⁾.

$$RV = \frac{\text{Concentration}_{\text{Steam}}}{\text{Concentration}_{\text{Liquid}}} \quad (12)$$

상대휘발도는 아민의 농도, 온도에 따라 변화하므로 실제 사용시 제한이 따르기 때문에 온도에 따라 변화하는 분배계수 (K_d , Distribution Coefficient)를 활용하는 것이 실용적이다. 분배계수는 비이온화된 아민농도와 증기상태의 아민농도의 비 (Ratio)로 표현되며, 식 (13)과 같다.

$$K_d = \frac{\text{Moral Concentration}_{\text{Steam}}}{\text{Un-ionized Moral Concentration}_{\text{Liquid}}} \quad (13)$$

분배계수와 상대휘발도의 관계는 식 (14)와 같다. 여기서, α 는 아민의 이온화 비율 (ionized fraction of the amine)이며, 식 (15)와 같이 표현된다.

$$K_d = \frac{RV}{1 - \alpha} \quad (14)$$

$$\alpha = \frac{[B_n H^+]}{[B_n H^+] + [B_n]} \quad (15)$$

단상에 대한 수소이온농도 계산식 (10)을 분배계수 (K_d)와 건도 (q)를 이용하여 2상 유체에 대하여 표현하면 식 (16)과 같이 나타낼 수 있다. 건도 (q)는 2상 유체 중 증기성분의 질량비로, 습포화 증기에서 어느 정도의 수분을 포함하고 있는가를 나타내는 수분 함유율을 의미한다. Newton Method를 이용하여 식 (16)을 통해 수소이온농

도가 계산되면, 이를 통해 Hot pH를 구할 수 있다.

$$\frac{K_{Bn} [B_{n0}]}{(K_d \cdot q + 1 - q) \frac{Kw}{[H^+]} + K_{Bn} + K_{Bn} \cdot q} + [H^+] = \frac{Kw}{[H^+]} \quad (16)$$

3. 연구 방법

원자력발전소 2차 계통의 pH 조절제로 사용되는 아민 변경이 FAC로 인한 배관감육에 미치는 영향을 분석하기 위하여 미국 EPRI에서 개발한 유동가속부식 예측 프로그램인 CHECWORKS 프로그램을 활용하였다^{8,9)}. CHECWORKS 프로그램은 유동가속부식 예측을 위해 전세계에서 가장 널리 사용되는 프로그램이며, 국내 원전에서도 CHECWORKS 프로그램을 사용하고 있다. 본 연구의 분석 대상 아민은 국내 원전의 운전현황을 고려하여 암모니아와 에탄올아민 (ETA)으로 정하였다. 아민종을 제외한 모든 변수는 고정하고, 2차 계통 화학약품 주입 구간인 증기발생기 입구라인 (⑤번 라인)의 Hot pH를 동일하게 설정한 후, 각 조건에서 감육률 분석을 수행하였다.

Fig. 1은 대상 발전소의 열평형도 (Heat Balance Diagram, HBD)이며, 분석 대상 라인은 Fig. 1에 숫자로 구분하였다.

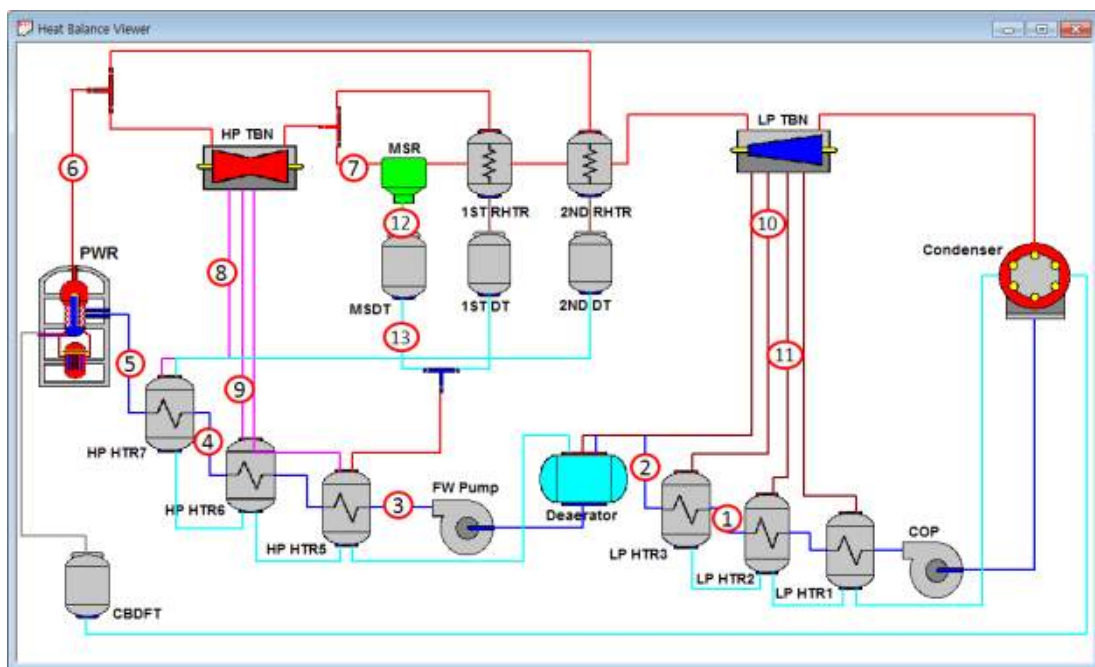


Fig. 1. Heat Balance Diagram.

Table 1. Operating Conditions of Analysis Lines

No	Line Name	Quality	Temp. (°F)	Flow Rate (Mlb/h)	Phase
1	HTR 2 - HTR 3	0	203.5	7.6537	Water
2	HTR 3 - Deaerator	0	236.1	7.6537	Water
3	FW Pump - HTR 5	0	274.6	12.745	Water
4	HTR 6 - HTR 7	0	394	12.745	Water
5	HTR 7 - SG	0	450	12.745	Water
6	SG - HP TBN	0.9975	552.9	12.72	Water + Steam
7	HP TBN - MSR	0.8491	350.951	9.252	Water + Steam
8	HP TBN - HTR 7	0.9107	458.056	0.88	Water + Steam
9	HP TBN - HTR 6	0.8743	401.619	0.7695	Water + Steam
10	LP TBN - HTR 3	0.9962	242.888	0.2578	Water + Steam
11	LP TBN - HTR 2	0.9472	209.92	0.4458	Water + Steam
12	MSR - MSDT	0.0107	341.631	1.377	Water + Steam
13	MSDT - HTR 5	0	341.631	1.377	Water

Table 2. Results of Wear Rate Analysis

No	Line Name	Cold pH (Ammonia)	Cold pH (ETA)	Hot pH (Ammonia)	Hot pH (ETA)	Wear Rate (Ammonia) (in/y) (a)	Wear Rate (ETA) (in/y) (b)	Ratio (b/a)
1	HTR 2 - HTR 3	9.460	9.108	6.724	6.496	0.00414	0.00673	162 %
2	HTR 3 - Deaerator	9.460	9.108	6.724	6.496	0.00517	0.00840	162 %
3	FW Pump - HTR 5	9.434	9.328	6.696	6.662	0.00870	0.00932	107 %
4	HTR 6 - HTR 7	9.434	9.328	6.645	6.614	0.00459	0.00489	107 %
5	HTR 7 - SG	9.434	9.328	6.180	6.181	0.00220	0.00219	100 %
6	SG - HP TBN	9.444	9.341	5.962	5.981	0.00332	0.00319	96 %
7	HP TBN - MSR	9.444	9.341	6.609	6.581	0.00047	0.00050	106 %
8	HP TBN - HTR 7	9.444	9.341	5.889	6.388	0.00083	0.00046	56 %
9	HP TBN - HTR 6	9.444	9.341	6.050	6.635	0.00170	0.00114	67 %
10	LP TBN - HTR 3	9.478	9.136	6.315	7.213	0.00031	0.00014	44 %
11	LP TBN - HTR 2	9.478	9.136	6.312	7.115	0.00245	0.00123	50 %
12	MSR - MSDT	9.014	9.718	6.260	6.914	0.00469	0.00111	24 %
13	MSDT - HTR 5	9.014	9.718	6.187	6.904	0.00524	0.00124	24 %

CHECWORKS 프로그램은 HBD를 통해 라인의 연관관계를 구성하고, 발전소 전체 증기사이클에 대한 수화학해석을 수행한다. Table 1은 Fig.1에 나타낸 분석 대상 라인의 운전 조건이다. ①~②는 저압 열교환기 (Low Pressure Heater,

LP HTR)를 거쳐 탈기 (Deaerator)로 연결되는 복수계통의 라인이고, ③~⑤는 고압 열교환기 (High Pressure Heater, HP HTR)를 거쳐 증기발생기 (Steam Generator, SG)로 연결되는 급수계통의 라인이다. ①~⑤ 라인은 단상의 액체이다. ⑥

은 SG에서 고압터빈 (High Pressure Turbine, HP TBN)으로 연결되는 주증기계통 라인이다. ⑦은 HP TBN에서 습분분리재열기 (Moisture Separator Reheater, MSR)로 연결되는 라인이다. ⑧~⑨는 HP TBN에서 HP HTR로 추기되는 라인이며, ⑩~⑪은 저압터빈 (Low Pressure Turbine, LP TBN)에서 LP HTR로 추기되는 라인이다. ⑫는 MSR에서 응축된 유체를 저장탱크 (Moisture Separator Drain Tank, MSDT)로 이송하는 라인이다. ⑥~⑫ 라인은 액체와 증기가 혼합된 2상 유체가 포함된 라인이다. ⑬은 응축된 유체를 MSDT에서 HP HTR로 이송하는 라인으로 단상 라인으로 볼 수 있다.

각 아민종에 대하여 CHECWORKS 프로그램을 통해 수화학적 분석과 감육해석을 수행하였다. 수화학적 분석을 통해 각 라인에 대한 Hot pH를 알 수 있고, 감육해석을 통해 각 라인의 감육률을 알 수 있다. 앞서 분류한 ①~⑬ 라인의 감육해석 결과를 통해 아민종 변경에 따른 FAC에 의한 배관감육 영향을 연구하였다.

4. 연구 결과

FAC는 Hot pH에 의해 영향을 받는다. 2차 계통내 유체는 상온에서의 Cold pH는 대체로 동일하나, 증기사이클을 거치면서 온도와 건도가 변하고, 이로 인해 증기사이클내 각 라인에서 Hot pH도 변하게 된다. 일반적으로 급수계통의 Cold pH는 약 9.5 정도로 유지되나, 증기발생기 전단의 운전조건에서는 Hot pH가 약 6.2 정도로 감소한다. Hot pH의 변화에 따라 각 라인에서의 감육경향도 변하게 된다. 암모니아와 ETA에 대한 각 라인에서의 Hot pH와 감육률 분석결과는 Table 2와 같다. Fig. 2는 각 라인에서의 감육률의 비를 그래프로 제시하였다.

Hot pH를 동일하게 설정한 ⑤번 라인에서는 감육률이 동일함을 알 수 있다. 그러나, 2상 유체가 흐르는 ⑥~⑫ 라

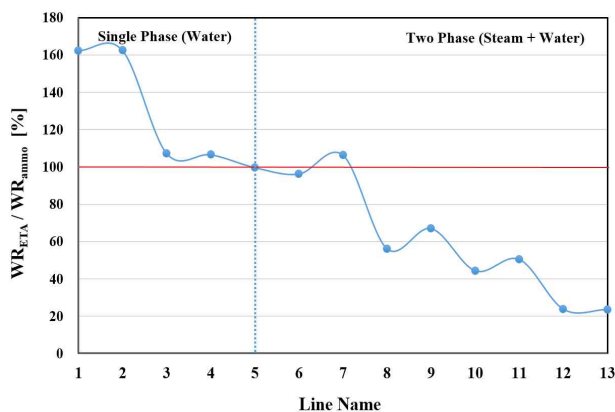


Fig. 2. Ratio of Wear Rate between Ammonia and ETA.

인에서는 ETA의 감육률이 낮음을 알 수 있다. 이는 단상의 액체에서 2상의 액체와 기체로 분리되면서 각 아민의 이온화상수와 분배계수의 차이로 인해 ETA가 암모니아에 비해 액체에 많이 남아있게 되고, 이로 인해 2상 유체에서 ETA가 암모니아에 비해 Hot pH가 높게 유지되기 때문이다. 높은 Hot pH는 직접적으로 감육에 영향을 미쳐 2상 유체에서 Hot pH가 높은 ETA가 암모니아에 비해 감육률이 낮게 된다.

원자력 발전소 2차계통 사이클에는 MSR이 존재한다. MSR에서는 고압터빈을 지나고 나온 습분이 포함된 유체의 습분을 분리하고, 다시 재열하여 저압터빈으로 보내는 기능을 한다. MSR에서는 2상 유체에 포함된 습분만 분리되며, 이 과정에서 습분에 포함된 아민도 함께 분리된다. ETA는 암모니아에 비해 2상 상태에서 액체 잔류량이 많아 습분이 분리되는 과정에서 상대적으로 많이 빠져나가게 된다. MSR을 지난 증기가 저압터빈에서 일을 하고 다시 응축기에서 응축되는데, 이 때 응축된 액체에서는 오히려 암모니아가 더 많이 남아있게 된다. 즉, 암모니아가 ETA에 비해 상대적으로 Hot pH가 높게 된다. 이는 직접적으로 감육률에 영향을 미치게 된다. 따라서, ①~④ 라인에서는 암모니아가 ETA에 비해 감육률이 낮게 나타난다.

5. 결론

본 연구에서는 원전 2차계통의 수화학을 조절하기 위해 사용되는 아민의 변경이 발전소 증기사이클의 주요 라인에서 배관감육에 미치는 영향을 분석하였다. 원전의 배관감육 예측 프로그램인 EPRI의 CHECWORKS 프로그램을 활용하여 pH 조절제로 사용되는 대표적인 아민인 암모니아와 ETA에 대하여 감육해석을 수행하고, 그 결과를 통해 증기사이클 주요 라인에서 감육영향 분석을 수행하였다. 본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 증기발생기 후단의 2상 유체를 포함한 라인에서는 ETA가 암모니아에 비하여 감육률이 낮아짐을 확인하였다. 증기발생기에서 가열되어 액체와 기체의 2상 유체가 될 때, 암모니아와 ETA의 이온화상수와 분배계수의 차이로 인하여 ETA가 암모니아에 비하여 기체상태로 휘발되지 않고 액체상태로 더 많이 남아있게 되며, 이로 인해 상대적으로 ETA가 높은 Hot pH를 형성하게 된다. 높은 Hot pH는 감육을 저하시키기 때문에 2상 라인에서는 ETA가 감육관리에 유리하다.
- 2) 그러나, MSR을 거치면서 액체성분에 남아있는 ETA의 상당부분이 습분으로 분리되고, 이로 인해 기체성분에는 ETA의 농도가 희박하게 된다. 습분이 분리된 유체가 저압터빈을 지난 후 다시 응축된 액체에서는 암모니아가 ETA에 비해 높은 Hot pH를 형성한다. 따라서, MSR

후단에 응축된 유체가 영향을 미치는 저압급수가열기 내측에서는 암모니아가 감육관리에 유리하다.

본 연구를 통해 2차계통 pH를 조절하기 위해 사용되는 아민종의 변경이 발전소 증기사이클 배관의 감육률에 미치는 영향을 분석하였다. 본 연구 결과는 발전소 현장 엔지니어가 수화학 변화에 따라 발전소 배관감육에 미치는 영향을 이해하고, 관리방안을 수립하는 데 중요한 참고자료로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

References

1. EPRI, TR-106611-R1, Flow-Accelerated Corrosion in Power Plant (1998).
2. EPRI, TR-1011231, Recommendations for Controlling Cavitation, Flashing, Liquid Droplet Impingement, and Solid Particle Erosion in Nuclear Power Plant Piping Systems (2004).
3. EPRI, TR-1022295, Mentoring Guide for Flow-Accelerated Corrosion Engineers (2010).
4. EPRI, Technical Report 2001000563, Recommendations for an Effective Flow-Accelerated Corrosion Program (NSAC-202L-R4) (2013).
5. E. H. Lee, K. M. Kim, H. P. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **12**, 280 (2013).
6. EPRI, TR-102952-R2, PWR Advanced Amine Application Guidelines (1997).
7. Daniel C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8th Edition (2012).
8. EPRI, TR-1018102, CHECWORKS Steam Feedwater Application (SFA) Version 3.0 User Guide (2008).
9. EPRI, TR-1009599, Guidelines for Plant Modeling and Evaluation of Component Inspection Data (2004).