

원전 증기발생기 관관 상단 화학세정 결과 분석

이한철^{1*}, 성기방¹

¹한국수력원자력(주) 중앙연구원

Analysis of Chemical Cleaning for the Top-of-Tubesheet of NPP's Steam Generator

Han-Chul Lee^{1*} and Ki-Bang Sung¹

¹KHNP Central Research Institute

요 약 원자력발전소 OPR-1000 CE형 증기발생기는 전열관 재질이 Alloy-600 HTMA으로 되어 있고, 2차측은 퇴적된 슬러지로 인해 ODSCC가 발생한다. ODSCC는 관관 주변에 집중되고 있고, 슬러지 높이에 따라 영향을 받고 있다. 증기발생기 2차측 부식분위기 저감과 함께 전열관의 응력부식균열의 발생을 억제하기 위하여 부분화학세정을 실시하였다. 슬러지 제거량은 259.2kg이고, 퇴적 슬러지 높이는 0.71인치에서 0.34인치로 낮아졌으며, 부식율은 최대 2.34mils로서 EPRI 권고사항인 10mils 이내로 만족하였다.

Abstract OPR-1000 CE Steam Generator, of which tube material is composed of Alloy-600 HTMA in nuclear power plant, secondary side is generated ODSCC(Outside Diameter Stress Corrosion Cracking) due to the accumulated sludge. ODSCC is centered around the tube sheet and is being affected depending on the height of the sludge. Chemical cleaning was carried out for a top-of-the-tube sheet(TTS) of Steam Generator in order to decrease corrosive condition of the secondary side of Steam Generator tubes and suppress the occurrence of stress corrosion cracking. The amount of sludge removal was 259.2kg. The height of the accumulated sludge was reduced from 0.71 to 0.34 inches. Corrosion rate as the maximum 2.34 mils was satisfied to within EPRI (Electric Power Research Institute) recommendation(10 mils).

Key Words : Steam Generator, Chemical cleaning, EDTA, Sludge

1. 서론

원자력발전소의 효율향상과 안정적 운영을 위하여 증기발생기의 건전성 유지는 매우 중요한 관리항목이다. 원전의 가동연수가 증가함에 따라 증기발생기에 유입된 부식생성물은 증기발생기 2차측에 퇴적되어 슬러지형태로 고착된다. 이로 인해 슬러지는 전열관 부식발생의 원인이 될 뿐 아니라 튜브지지판 사이의 유로 막힘으로 수위불안정 현상을 유발하는 등 원자력 발전소 안전운영에 영향을 주는 실정이다[1,2]. 슬러지 퇴적을 방지하기 위하여 수질관리의 최적화로 슬러지 유입을 미연에 방지하는 것이 최선의 방안이나 발전 계통수의 고온, 비등, 응축 등

부식의 취약조건으로 슬러지 퇴적을 미연에 방지하는 것은 매우 어렵다. 따라서 2차측에 퇴적된 슬러지를 제거하는 슬러지 랜싱, 초음파세척 등이 있으며 적극적인 방법의 하나인 화학세정 방법으로 슬러지를 제거하여 증기발생기 2차측 부식 분위기의 저감과 함께 전열관의 응력부식균열의 발생을 억제하고 있다[3,4].

증기발생기 2차측 슬러지 제거를 위한 최적약품 선정 및 조성을 결정하여 세정을 실시하는데 세정방법으로 저농도 화학세정인 ASCA (Advanced Scale Conditioning Agent)세정, 세정부위를 전열관 관관 상단 부위에만 하는 관관상단 화학세정(a Top-of-Tubesheet Chemical Cleaning), TSP, TTS, Full-bundle Bulk Iron Deposit 등

*Corresponding Author : Han-Chul Lee(KHNP Central Research Institute)

Tel: +82-42-870-4545 email: leeche@khnp.co.kr

Received November 27, 2012

Revised April 1, 2013

Accepted April 11, 2013

전체 증기발생기에 퇴적된 슬러지를 효과적으로 제거하는 고온 전장 화학세정이 있다. 세정방법에 따른 증기발생기 모재 부식율을 평가하기 위하여 QT(Qualification Test : 특성평가)를 실시한다. QT에서는 증기발생기의 상태 및 운전이력에 따른 슬러지량의 산출, 슬러지 침적형태 예측결과에 따른 세정공정 중 적합한 약품 및 선정시험을 포함하고 있으며, 결과로 부식율 평가를 제공하여 현장적용 공정, 세부절차서 작성의 기초자료로 활용할 수 있게 한다[5]. 본 논문은 국내 원자력발전소 전열관 재질이 Alloy-600 HTMA으로 되어 있는 CE형 OPR-1000 증기발생기는 2차측에 퇴적된 슬러지로 인해 ODSCC(Outside Diameter Stress Corrosion Cracking)가 발생하고 있고, 전열관 관판(Tube Sheet)주변에 집중하여 일어나고 있으며 관판 위의 슬러지 높이에 따라 증기발생기 건전성에 영향을 받고 있다. 따라서 이러한 전열관의 결함 발생을 억제하기 위한 대책으로 관판 상단 화학세정을 실시하였으며 세정의 수행과정과 결과를 분석한 것이다.

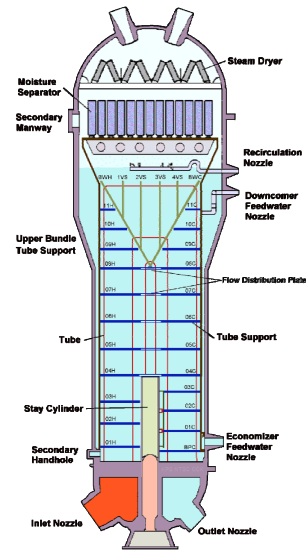
2. 증기발생기 구조 및 슬러지

2.1 증기발생기의 모델 현황

Table 1은 국내 원전별 증기발생기의 모델 현황 및 설계사양이다. Fig. 1은 화학세정을 실시한 OPR-1000 증기발생기의 형태이다.

[Table 1] Steam Generator design specification designs on domestic nuclear power plant

Model	WH-F	OPR-1000		APR-1400	WH-△53 WH-△60
NPP	K-2,3,4 & Y-1,2	Y-3~6 U-3,4	U-5,6 SK-1,2 SW-1,2	SK-3,4	U-1,2 K-1
Design	WH	CE		CE	WH
Manufacture	WH	Doosan		Doosan	Doosan
Tube Material	600TT	600MA	690TT	690TT	690TT
Quantity	5,626	8,214	8,340	13,102	4,689/ 4,934
OD	0.688"	0.75"		0.75"	0.75"
Thickness	0.04"	0.042"		0.042"	0.043"
Arrangement	Square	Triangle		Triangle	Triangle



[Fig. 1] OPR-1000 Steam Generator

2.2 OPR-1000 증기발생기 열화 특성

화학세정을 실시한 표준형 증기발생기의 전열관은 Alloy-600MA 재질로 되어 있는 영광 3,4호기 증기발생기에 해당된다. 증기발생기 전열관에 사용된 I-600MA 재질은 SCC 결함에 취약한 특성을 가지고 있으며, 결함발생시 부식이 빠르게 증가하는 양상을 보인다. OPR-1000 증기발생기는 공통적으로 Stay cylinder 상부의 Bat wing 또는 Vertical strip, Eggcrate 등의 지지구조물에 의한 마모결함 특성이 있으며, 마모 결함은 기계적 원인으로 일정 조건까지 진행 후 안정되는 경향을 보인다.

2.3 OPR-1000 증기발생기 재질

화학세정액에 접촉될 수 있는 주요재질은 Table 2와 같다.

2.4 슬러지 퇴적 예상량 산출

증기발생기 2차측에 관판에 퇴적된 예상량을 산출한 결과는 Table 3과 같다. 슬러지의 퇴적 예상량 산출근거는 다음과 같다. Kidney zone sludge는 퇴적된 경화성 슬러지를 나타내며, ECT 자료를 근거로 슬러지 퇴적부위를 산정하였으며, kidney zone은 hot-leg 구성 튜브의 20%를 기준으로 산출하였다.(Fig. 2 참조) 평균침적 높이는 1.78cm이며, 밀도는 5.1g/cc를 적용하였다. 슬러지의 퇴적두께는 해외 동일한 모델의 화학세정사례를 이용하였으며, 밀도는 보수적 관점에서 순수 Fe₃O₄의 밀도를 적용하였다[6].

[Table 2] Status of Steam Generator 2ry system main material

Steam Generator Region		Material
Lower vessel Assembly Plate		SA36
Support Plate		A176 Type 409
Handhole	Cover Plate	SA508-3
	Cylinder Plate	SA515-70
	Rod	SA36
Tubesheet		SA508-3
Economizer	Outer Cylinder	SA508-3
	Divider Plate	SA508-3
	ETC	SA516-70
Blowdown		A500-B
	Clamp	SA36
	Spacer	SA516-70

[Table 3] Estimate for sludge deposition

Deposit Region	Weight
Kidney Zone sludge	31.14kg
Tube side sludge	82.35Kg
Shell side sludge	0.051kg
soft sludge	11kg
Total	124.5kg

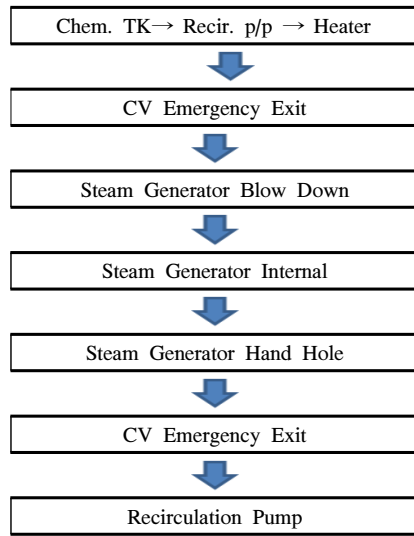


[Fig. 2] The form of sludge deposition on Hot leg Kidney Zone

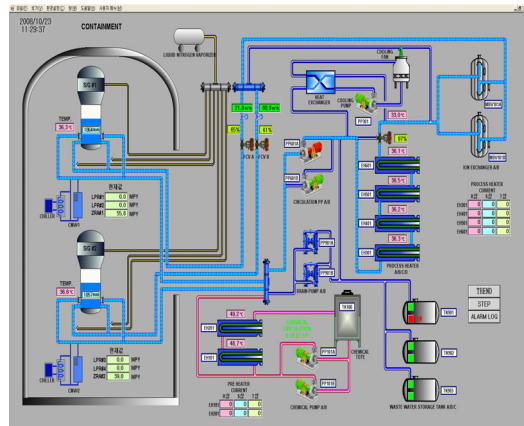
3. 화학세정 수행

3.1 세정유로

화학세정시 화학세정유로와 화학세정을 위한 설비 개략도는 Fig. 3, Fig. 4와 같다.



[Fig. 3] Flow diagram of chemical cleaning



[Fig. 4] Schematic diagram of equipment for chemical cleaning

3.2 세정 공정

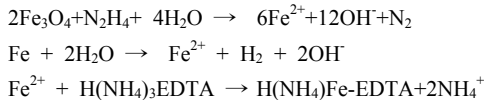
세정공정에는 EPRI/SGOG(Electric Power Research Institute/Steam Generator Owners Group)공정과 KWU (Framaton ANP사의 KWU/Kraftwerk Union) 공정이 있다 [7]. 본 공정에는 EPRI/SGOG를 사용하였다. 적용공정은 다음과 같다. 증기발생기 2차측 퇴적된 철산화물 등의 슬러지를 화학약품을 사용하여 용해하여 제거한다. 세정방법에서 온도는 121℃, 세정범위는 관관상단 45cm, 세정제로 주요 약품은 세정제로 Ammonium-EDTA 및 부식억제제로 CCI-801을 사용하여 증기발생기 전열관 외표면과 Tube Sheet에 부착된 스케일을 제거하고 전열관과

TSP(Tube Support Plate) 사이 Crevice에 침적된 슬러지를 제거한다. 화학세정에 사용약품으로는 Table 4와 같다 [8].

[Table 4] Chemicals for Chemical Cleaning

Chemical	Concentration	Function
EDTA	10~20%	Cleaning
N ₂ H ₄	1%	Reducing
CCI-801	1%	Inhibitor
NH ₄ OH	-	pH Control

약품에 의한 반응식은 다음과 같다.



3.3 공정내용

화학세정공정으로 Equipment Set-up, Checkout Rinse Step, Iron Removal Step, Hard Sludge Removal Step, Low Volume Rinse Step, Final Rinse Step을 거쳐서 실시하고 각 단계별 구체적인 사항은 다음과 같다

3.3.1 Equipment Set-up

세정장치 설치 및 부분 성능점검하며 CV밖 장치 설치 및 성능점검을 실시한다. CV 내부 장치 설치로는 CV Free access 조건 후 비상출입문을 통해 반입하여 장치와 증기발생기를 연결한다. 증기발생기 배수를 완료 한 후 Hand-hole 등을 열어 장치를 연결한다. 연결지점으로는 Blow-down, Secondary drain, Secondary-manway 이다.

3.3.2 Checkout Rinse Step

수행전 증기발생기 내부 질소로 피지하고 장치 설치 후 본 세정전 상태를 점검하며 수위 상태 및 약품 주입으로 관상 상부 45cm와 하이드라진 200ppm을 주입한다. 온도는 121℃까지 승온 후 감온하며 압력은 2.0kg/cm²까지 승압 후 감압한다. 압력(SG 상부 Blanket)은 질소로 유지한다.

3.3.3 Iron Removal Step

연성 슬러지를 제거하는 단계이다. 수위 및 약품으로 관상상부 45cm를 유지하고 EDTA는 17.8%, 부식억제제

CCI-801은 1%, 하이드라진 농도는 9,343ppm을 유지한다. 온도 및 압력은 93℃ 및 0.3~1.0kg/cm²를 유지하였다.

3.3.4 Hard Sludge Removal Step

경성 슬러지를 제거하는 단계이다. 수위 및 약품으로 관상상부 45cm를 유지하고 EDTA는 12.038%, 부식억제제 CCI-801은 1%, 하이드라진 농도는 7,509ppm을 유지한다. 온도 및 압력은 121℃ 및 1.5~2.0kg/cm²를 유지하였다. Iron Removal Step에서 사용한 약품을 계속 사용하였다. 또한 성 슬러지 용해에 EDTA 약 5.8%가 소모되었다.

3.3.5 Low Volume Rinse Step

세정약품 배수 후 잔존 약품을 순수로 세척하는 단계이다. 수위는 관상 상부 50cm를 유지한다. 하이드라진 농도는 543ppm 이었다 온도는 60℃이며 압력은 0.3~1.0kg/cm²를 유지하였다. 총 2회를 실시하였다.

3.3.6 Final Rinse Step

잔존 약품을 최종 세척하는 단계이다. 수위로는 관상 상부 100cm를 유지한다. 사용되는 세척수는 탈기된(용존 산소 200ppb미만) 순수를 사용한다. 폐수는 혼상탈염기를 사용하여 정화한다. 상온에서 운전하고 압력은 0.3~1.0kg/cm²를 유지한다. 배수시 질소로 가압하여 배수를 실시하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 EDTA와 Fe농도

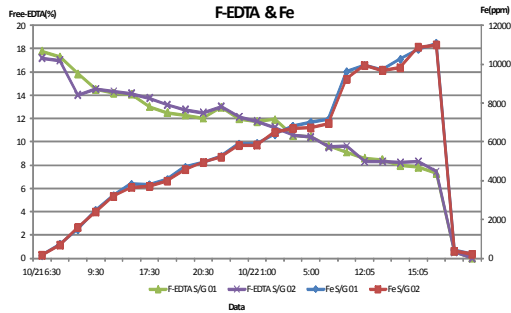
공정초기에 철분농도가 빠르게 증가한 것은 연성슬러지가 용해된 것으로 생각되며 이후 hard sludge가 서서히 용해된 것으로 판단된다. Fe는 136ppm에서 4928ppm로 증가되었으며 Free-EDTA는 17.8%에서 12.0%로 감소되었다. 약품주입 후 약 2~3시간 동안에 철분농도가 100~400%까지 증가하였다. 제철공정을 거친 후 온도를 승온시켜 수행한 경성슬러지 제거 공정에서는 kidney zone의 잔존 hard sludge가 계속적으로 용해된 것으로 판단되며 Fe농도는 5244ppm에서 11066ppm으로 증가하고 Free-EDTA는 12.9%에서 7.3%로 감소되었다.

4.2 EDTA와 Cu 농도

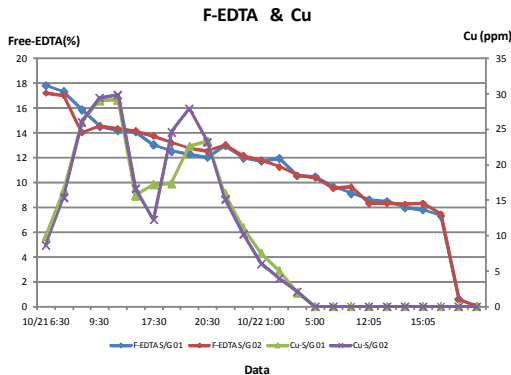
환원성 분위기에서 Cu는 금속상태의 구리로 존재하며 EDTA와는 반응하지 않으나 정지후 공기가 혼입되어 산화성 분위기로 바뀌면 산화물 형태의 구리로 변하며

EDTA와 반응되어 검출된다[7]. 화학세정 초기에는 산화물 형태로 EDTA와 반응되어 검출되다가 시간이 흐르면서 환원성분위기로 바뀌면서 산화물 형태에서 금속 상태의 구리로 변해 침적되므로 검출되지 않는다.

구리농도가 300ppm 이상이면 제동공정이 필요 하나 본 화학세정에는 최대 29ppm으로 제동 공정이 불필요하였다.



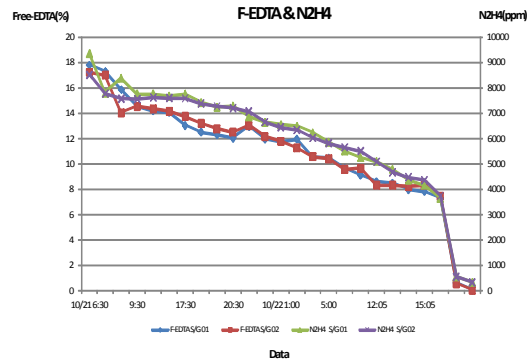
[Fig. 5] Fe and Free-EDTA according to the process of chemical cleaning



[Fig. 6] Cu and Free-EDTA according to the process of chemical cleaning

4.3 EDTA와 하이드라진 농도

하이드라진은 용존산소를 제거하여 환원성분위기로 만들어 부식을 억제하며, EDTA와 슬러지가 반응하는데 촉매역할을 한다. 용존산소 제어와 촉매역할을 함께 따라 농도가 감소했다.



[Fig. 7] N₂H₄ and Free-EDTA according to the process of chemical cleaning

4.4 모재 부식 영향

화학세정이 증기발생기 모재에 미치는 영향을 평가하기 위해 시편을 설치하여 모재에 미치는 영향을 확인하였다.

- 설치위치 : SG Hand-hole 외부 유로상에 설치
- 설치 수 : 10개/SG
- 시편크기 : 12.55 × 76.35 × 2.29(가로/세로/두께, mm)

육안 확인결과 표면 부식상태는 깨끗하였으며 부식율은 최대 2.34mils로서 EPRI 권고사항인 10mils 이내로 만족하였고, 전열관은 전혀 부식이 없는 것으로 평가되었다.

4.5 슬러지 제거량

화학세정으로 제거량된 양은 192kg이었고 화학세정 영향으로 Lancing으로 제거된 양은 67.2kg으로 총제거량은 252.2kg이었다.

- 화학세정 결과(192kg)
 - 계산 : $12.55\text{m}^3 \times 1000\text{ l/m}^3 \times 11,066\text{mg/l} \times 1.38 \div 10^6 = 192\text{kg}$
 - 용량/ Fe농도/ 변환인자 : $12.55\text{m}^3/11,066\text{ppm}/ 1.38$
- 화학세정 영향으로 인한 Lancing 결과(67.2kg)
 - 계산 : $98.76\text{kg} - 31.56\text{kg} = 67.2\text{kg}$
 - Lancing으로 제거된 총량 : 98.76kg
 - 순환운전 영향으로 증가된 양 : 31.56kg

[Table 5] Results for corrosion test of base metal in Steam Generator

Sample	SG Region	Type	Corrosion Rate (mils)	Location
A36	Patch plate	Galvanic	2.34	SG1
A36		Free	0.39	SG2
A508	Tube sheet	Free	1.01/0.6	SG1/ SG2
A516	Secondary shell	Free	0.49/0.52	
I-600	Tube	Free	0/0	
409	Tube support plate	Free	0.02/0.01	

※ Galvanic : Contact with Carbon Steel A36 and I-600
 ※ Free : Alone Installation

4.6 ECT 검사결과

관판상단 슬러지 퇴적 높이는 0.71인치에서 0.34 인치로 낮아졌다.

5. 결론

국내 원자력발전소에서 전열관 재질인 Alloy-600 HTMA인 OPR-1000 증기발생기의 ODS/CC 억제 및 부식 환경 감소와 관판에 퇴적된 슬러지의 제거를 위해 화학세정을 수행한 결과는 다음과 같다.

- 1) 관판 슬러지 예측량은 249kg이었으며, 실제 제거량은 259.2kg으로 증기발생기 관판 상단에 침적된 슬러지의 대부분이 제거된 것으로 판단된다.
- 2) ECT 측정 결과 퇴적 슬러지 높이는 0.71 인치에서 0.34인치로 낮아졌다.
- 3) 부식율은 최대 2.34mils로서 EPRI 권고사항인 10mils 이내로 만족하였고, 전열관은 부식이 없었다.

References

[1] EPRI, "Characterization of PWR Steam Generator Deposits" TR-103048s, pp. 2-81-2-84, 1996
 [2] Jae-Young Lee, et al, "Prediction of SG Support Plate Flow Area Blockage Rate Using SG Wide Range Level Measurement and Hydrodynamic Analysis" Journal of Nuclear Science and Technology pp. 753-762, 2009
 DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/18811248.2007.9711582>
 [3] Kazuatoshi FUJIWARA, et al, "Applicability of Chemical Cleaning Process to Steam Generator Secondary Side,

(I)" Journal of Nuclear Science and Technology pp. 44-54, 2004

[4] Kazuatoshi FUJIWARA, et al, "Applicability of Chemical Cleaning Process to Steam Generator Secondary Side, (II)" Journal of Nuclear Science and Technology pp. 275-288, 2005
 [5] KHNP-CRI, "Chemical Cleaning Handbook" pp. 157-185, 2011
 [6] Chang-Soo Kim, et al, "Scale Thickness Measurement of Steam Generator Tubing Using Eddy Current Signal of Bobbin Coil" Journal of Korea Society for Nondestructive Testing, pp 545-550, 2012
 DOI: <http://dx.doi.org/10.7779/JKSNT.2012.32.5.545>
 [7] Filippo D'Annuncci, et al, "The 25th KAIF/KNS Annual Conference & Nuclear Industry Exhibition" pp. 52-56, 2010
 [8] EPRI, "Nonproprietary Corrosion Inhibitors for Solvents to Clean Steam Generators" NP-3030, pp. 3-1-3-12, 1983

이 한 철(Han-Chul Lee)

[정회원]



- 2007년 2월 : 인하대학교 화학공학과 (공학박사)
- 2007년 4월 ~ 현재 : 한국수력원자력(주) 중앙연구원 책임전문원

<관심분야>

원자력 수화학 및 부식공학, 계면공학

성 기 방(Ki-Bang SUNG)

[정회원]



- 1986년 2월 : 연세대학교 화학과 (이학사)
- 1989년 2월 : KAIST원 자력공학(공학석사)
- 1987년 2월 ~ 2001년 12월 : 한국전력공사 근무
- 2002년 1월 ~ 현재 : 한국수력원자력(주) 중앙연구원 책임 전문원

<관심분야>

부식관리, 금속방식, 에너지