

철부식생성물 저감을 위한 고온 pH(t) 상향 연구

신동만[†] · 허남용 · 김왕배

한국수력원자력(주) 한수원중앙연구원, 대전광역시 유성구 유성대로 1312번길 70
(2011년 8월 26일 접수, 2011년 10월 25일 수정, 2011년 10월 25일 채택)

Study on Increasing High Temperature pH(t) to Reduce Iron Corrosion Products

Dong-Man Shin[†], Nam-Yong Hur, and Wang-Bae Kim

KHNP Central Research Institute, Korea Hydro & Nuclear Power. Co., Ltd. 1312-70 gil,
YuSeong-daero, Daejeon, Korea

(Received August 26, 2011; Revised October 25, 2011; Accepted October 25, 2011)

The transportation and deposition of iron corrosion products are important elements that affect both the steam generator (SG) integrity and secondary system in pressurized water reactor (PWR) nuclear power plants. Most of iron corrosion products are generated on carbon steel materials due to flow accelerated corrosion (FAC). The several parameters like water chemistry, temperature, hydrodynamic, and steel composition affect FAC. It is well established that the at-temperature pH of the deaerated water system has a first order effect on the FAC rate of carbon steels through nuclear industry researches. In order to reduce transportation and deposition of iron corrosion products, increasing pH(t) tests were applied on secondary system of A, B units. Increasing pH(t) successfully reduced flow accelerated corrosion. The effect of increasing pH(t) to inhibit FAC was identified through the experiment and pH(t) evaluation in this paper.

Keywords : iron corrosion products, pH, Flow Accelerated Corrosion(FAC)

1. 서 론

가압경수로(PWR) 원자력발전소 2차계통(secondary system) 탄소강의 유동가속부식(flow accelerated corrosion)으로 발생된 철부식생성물(iron corrosion products)은 증기발생기(steam generator)에 유입되어 국부적인 수화학 부식 환경을 조성하며 열전달 성능저하를 유발하므로 가압경수로 원자력발전소 수질관리의 주요항목으로 관리되고 있다.

탄소강 유동가속부식 및 일반부식을 억제하기 위해 1990년대 중반까지 대부분의 가압경수로 원자력발전소는 암모니아(NH₃)를 활용한 전 휘발성 수처리 기술을 활용하였다. 이후, 유동가속부식에 취약한 습증기(wet steam) 영역의 부식억제를 위해 암모니아 수처리기술을 대체하는 개량아민(advanced amine) 연구가 활발히 진행되었고 1990년대 중반부터는 미국 가압경수로 원자력발전소를 중심으로 에탄올아민(ETA, C₂H₇NO) 등과 같은 개량아민이 2차계통 pH 제어약품으로 활용되고 있다.

국내 대 다수 가압경수로 원자력발전소는 2차계통 pH 제

어약품으로 에탄올아민을 사용하고 있다. pH를 운전 범위에서 가급적 높게 유지하면 철의 용해도가 저하되어 부식이 억제된다. 그러나 2차계통의 세부계통 운전조건이 상이하여, 전체 계통의 pH를 고르게 상향하는 것은 용이하지 않다. 아울러, 고 pH 운전은 불순성분 제거목적으로 활용되고 있는 이온교환수지의 운전시간을 단축시키고 환경배출 폐기물량을 증대시키므로 pH 상향운전에 제약이 된다.

본 연구에서는 pH 제어약품으로 에탄올아민을 사용하는 원자력발전소 A호기와 암모니아를 사용하는 B호기에서 하이드라진(hydrazine, N₂H₄) 농도 상향에 따른 pH 변화를 측정하였으며 이에 따른 철부식생성물 거동변화를 실험을 통해 분석하였다.

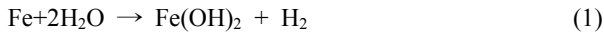
2. 실 험

2.1 실험 배경

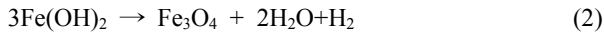
탄소강 유동가속부식은 재질, 온도 및 유속 등과 같은 원자력발전소 고유 설계특성과 pH 및 용존산소(dissolved oxygen) 와 같은 수화학 환경에 의해 영향을 받는다. 본 실험에서는 수화학 환경 변수 중 pH 변화에 따른 철부식생성물 거동변화를 중점적으로 분석하였다.

[†] Corresponding author: dmshin@khnp.co.kr

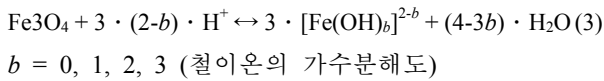
탈기(deaerated) 된 2차계통 유체와 접촉하는 탄소강 표면에서는 아래와 같은 반응이 발생한다.



수산화철은 150 °C 이상 조건에서 아래 Schikorr 반응식과 같이 마그네타이트를 생성한다.



탄소강 표면의 산화물과 고온의 유체가 접촉하는 영역에서 pH는 아래 Sweeton-Bae 반응식과 같이 철성분의 용해와 퇴적에 영향을 미친다.¹⁾



통상적으로 가압경수로 원자력발전소 2차계통은 pH(25°C) 9.0 이상의 약염기성 수화화 환경을 유지한다.

2.2 실험 조건

Fig. 1은 국내 가압경수로 원자력발전소 2차계통 개략도이다. 각 세부계통의 온도는 30~280 °C 범위로 분포되어 있다. 탈기된 유체가 증기발생기로 공급된 후, 가열된 증기는 고압터빈 및 저압터빈을 거쳐 복수기(condenser)로 냉각회수된다. 고압터빈과 저압터빈으로 증기가 통과되는 동안 일부 추기증기(extracted steam)는 급수가열기 2차측에 공급되어 급수계통(feedwater system)을 가열한다.

Table 1. Feedwater chemistry parameters of A, B units during tests

수화화 제어약품 (ppb)	A호기 급수		B호기 급수	
	실험 전	실험 중	실험 전	실험 중
C ₂ H ₇ NO	2,000	2,000	-	-
NH ₃	20	300 ~ 1,150	1,290	1,400 ~ 1,600
N ₂ H ₄	35	30~260	70	100~300

2차계통 수화화 환경은 복수탈염설비(CPP : Condensate Polishing Plant) 후단에서 수화화 제어약품을 주입하고 증기발생기, 급수 및 복수계통 등에서 수화화 조건을 분석하고 제어한다. 국내 A, B 원자력발전소는 증기발생기 및 2차계통 탄소강 유동가속부식을 억제하기 위해 서로 다른 pH 제어약품을 사용하고 있다. A, B호기 주급수계통의 일반적인 수화화제어약품 농도 및 실험기간 중 적용된 농도 조절범위를 Table 1에 나타내었다.

하이드라진은 용존산소와 반응하여 2차계통을 환원성 상태로 만들고 잉여 하이드라진의 일부는 식 (4)와 같이 고온에서 열분해(thermal decomposition)되어 암모니아를 생성한다. 증기발생기 등과 같은 고온 운전 계통에서 철부식생성물의 퇴적은 열분해 반응의 촉매역할을 하므로 암모니아 생성율은 원자력발전소 운영 이력 및 환경에 따라 상이하다.

Table 1에 기술된 A호기의 암모니아 농도는 하이드라진 열분해에 의한 효과이며 B호기의 암모니아 농도는 pH 제어제로 주입된 암모니아와 하이드라진 열분해 효과가 합산된 값이다.

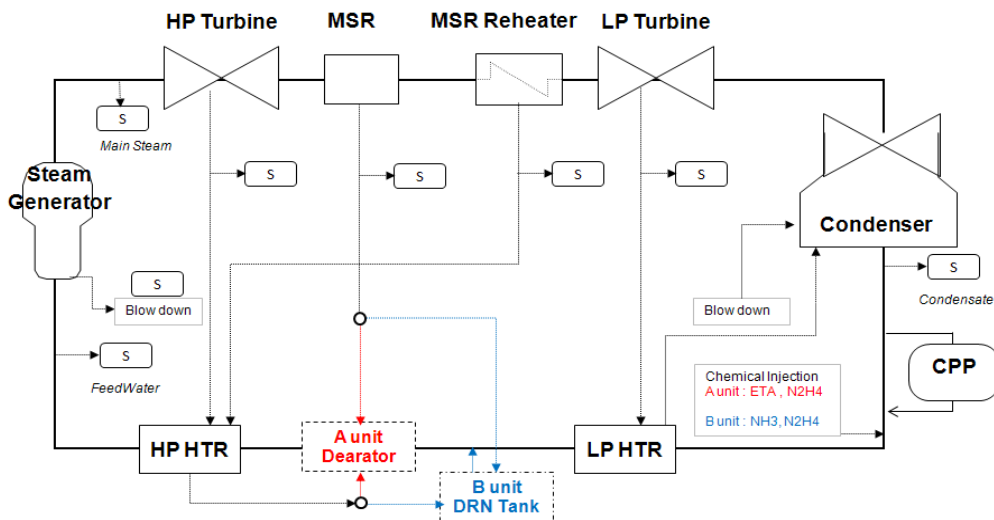


Fig. 1. Typical schematic diagram of secondary system at A, B units.



상온 pH(25 °C)에서 철 용해도와 실제 온도 pH(t)에서의 철 용해도가 다르기 때문에 실제 고온 조건에서의 pH(t) 값이 탄소강 부식억제 수질관리에 유용한 정보를 제공한다. YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) pH 전극 등과 같이 고온 pH(t) 값을 측정하는 기술이 국내, 외에서 개발되었으나, 상용화는 미흡하다.²⁾ A, B호기에서 고온 pH(t)를 직접 측정하기 어렵기에 pH(t)를 해석적인 방법으로 평가하였다.

본 실험에서는 급수계통의 화학제어약품을 분석하였으며 이를 이용하여 온도 조건 및 유량 조건이 다른 각 세부계통의 수화학 분포를 모델링하였다. 모델링에는 EPRI (Electric Power Research Institute) Plant Chemistry Simulator 전산 코드³⁾를 사용하였다. 각 세부계통의 화학성분 분포는 각 성분의 분배계수(Kd : distribution coefficient)를 이용하면 예측이 가능하다. 식 (5)는 EPRI의 분배계수 계산식이다. T_c는 섭씨온도이며 a, b, c, d, e, f는 각 화학성분의 분배상수이다. Plant Chemistry Simulator 전산 코드에는 식 (5) 및 각 화학성분의 물리화학적 데이터가 포함되어 있다.

$$\log_{10} Kd = a + b \cdot T_c + c \cdot T_c^2 + d \cdot T_c^3 + e \cdot T_c^4 + f \cdot T_c^5 \quad (5)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 A호기 급수 하이드라진 증가에 의한 pH(t) 상황

Fig. 2는 A호기 전체 급수 유량 중 5%를 공급하는 다운커머(downcomer) 밸브에서의 운전시간 경과에 따른 유량 변화율이다. 유량변화는 다운커머 밸브 유입부에 철부식생성물이 퇴적되어 유체흐름을 방해했기 때문에 나타나는 현상으로 확인되었다.

에탄올아민 농도를 일정수준으로 유지한 상태에서 밸브로 유입되는 철부식생성물 농도를 낮추기 위해 급수계통 하이드라진 농도를 Table 1과 같이 최대 260 ppb까지 증가시켰다. 시험기간 중 유량변화 감시, 주요 계통의 수화학 분

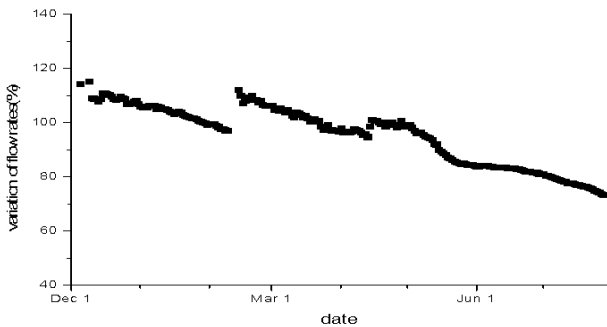


Fig. 2. Flow rate variation of A unit.

포 측정 및 고온 pH(t) 분석을 수행하였다.

Fig. 3에서 6은 A호기 급수 다운커머 유량 변화 대비 2차측 주요계통의 pH(t)를 분석한 결과이다. A호기 하이드라진 농도 증가로 실험 전 낮은 상태로 유지되었던 암모니아 농도가 전반적으로 상승하였다. 이로 인해 전체 계통의 pH(t) 값이 증가했으며 pH(t) 증가 시점과 동일하게 다운커머 밸브의 유량이 정상 수준으로 회복되었다. pH(t)가 전반적으로 증가됨에 따라 유체가 접촉하는 탄소강 표면의 철

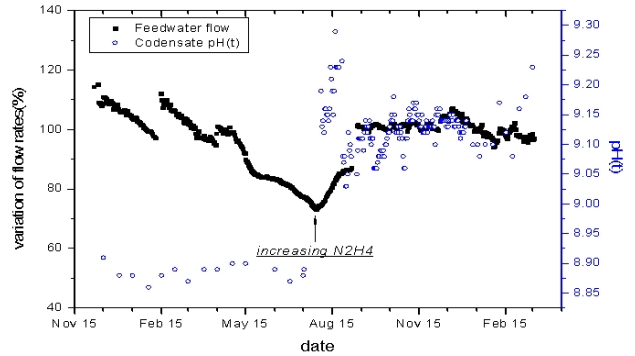


Fig. 3. Downcomer feedwater flow rate change vs. condensate pH(t).

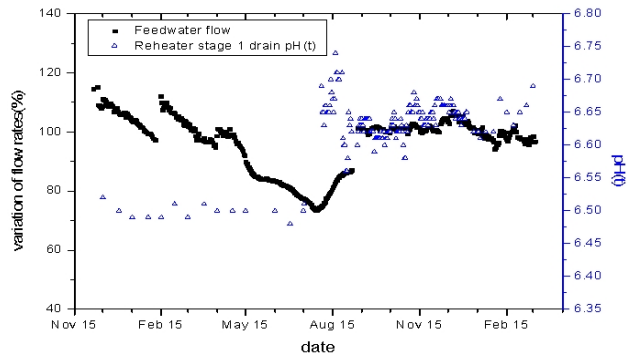


Fig. 4. Downcomer feedwater flow rate change vs. Reheater 1 drain pH(t).

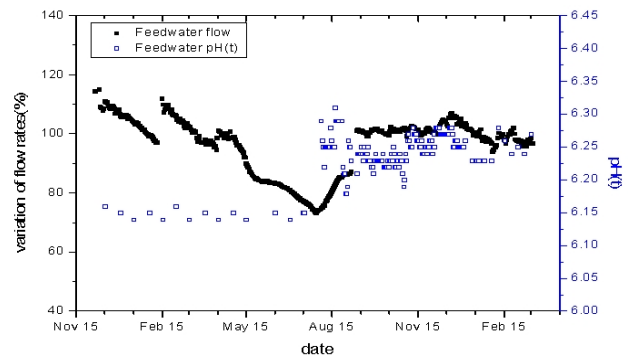


Fig. 5. Downcomer feedwater flow rate change vs. Feedwater pH(t).

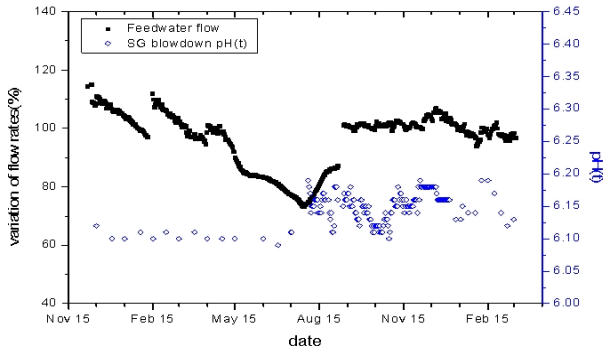


Fig. 6. Downcomer feedwater flow rate change vs. SG blowdown pH(t).

용해도가 감소되었고 이에 따라 다운커머 밸브로 이동하는 철부식생성물 유입량이 저감되었기 때문이다.

하이드라진 농도증가, 즉, 열분해로 생성된 암모니아의 농도증가는 전체 계통의 pH(t) 값을 증가시켰다. 특히, 증기가 응축되어 배수·회수되는 복수 및 습분분리기 재열기 배수계통 pH(t)가 두드러지게 증가하였다. 탄소강 유동가속부식에 민감한 것으로 알려진 습분분리기 재열기 배수 계통 (moisture separator reheater drain system) pH(t) 증가폭은 급수계통 보다 0.1 정도 더 높았다. 2차계통 전체 유량중 약 65%가 회수되는 복수계통 pH(t)는 최대 0.4까지 증가하였다.

복수시료 (280 l)를 0.45 μm membrane filter로 통과시켜 누적·포집하였다. 하이드라진 농도를 140 ppb 까지 증가시켰을 때, pH(t) 증가로 인한 2차계통 탄소강 부식 감소로 철부식생성물 발생량이 Fig. 7 및 Table 2 와 같이 저감되었음을 알 수 있었다.



Fig. 7. Filtered iron corrosion products of condensate system during test.

Table 2. Fe reductions by increasing pH(t) of unit A

급수 하이드라진 농도(ppb)	급수계통		복수계통		SG취출수계통	
	pH(t)	Fe, ppb	pH(t)	Fe, ppb	pH(t)	Fe, ppb
40ppb	6.16	3.5	8.90	3.3	6.11	2.7
150ppb	6.25	2.85	9.15	2.7	6.15	2.1

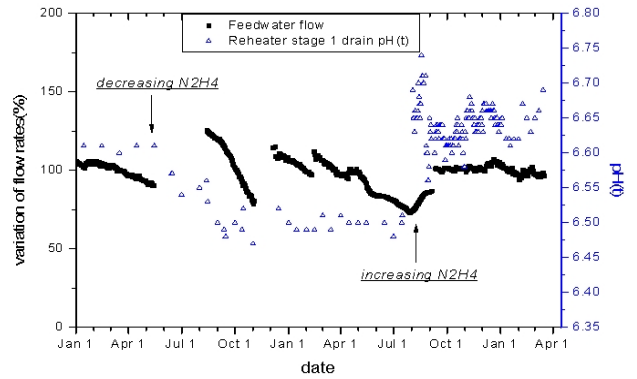


Fig. 8. flow trend of downcomer feedwater.

Fig. 8 은 다운커머 밸브 유량이 변화된 시점부터 pH(t) 대비 유량변화를 분석한 결과이다. 유량이 감소되는 시점은 A호기 하이드라진 농도를 100 ppb 에서 단계적으로 30 ppb 수준까지 낮춘 시점과 일치하며, 철부식생성물 발생을 완화하기 위해 하이드라진 농도를 상향한 시점과 다운커머 밸브의 급수유량이 정상수준으로 회복된 시점과 일치한다.

3.2 B호기 급수 하이드라진 증가에 의한 pH(t) 상향

pH 제어약품으로 암모니아를 활용하는 B호기에서 철부식생성물 생성억제를 위한 하이드라진 상향 실험을 수행하였다. 하이드라진 열분해에 의한 암모니아 농도 상승으로 Fig. 9와 같이 pH(t)가 증가하였으며 이로 인해 재열기 배수계통의 철 농도가 감소하는 경향을 나타내었다.

A호기와 동일한 B호기 습분분리기 재열기 배수계통의 pH(t) 증가효과는 상대적으로 크지는 않았다. B호기 하이드라진 열분해에 의한 암모니아 증가 기여도가 낮아 2차계통 전체 암모니아 증가폭이 크지 않았기 때문이다.

급수계통의 pH(t) 증가폭은 재열기 배수계통에 비해 미미하였고 전체 2차계통의 pH(t) 증가폭이 A호기에 비해 크지 않아 B호기 급수 하이드라진 농도상향으로 인한 pH(t) 증가와 철농도 상관관계는 명확하지 않았다.

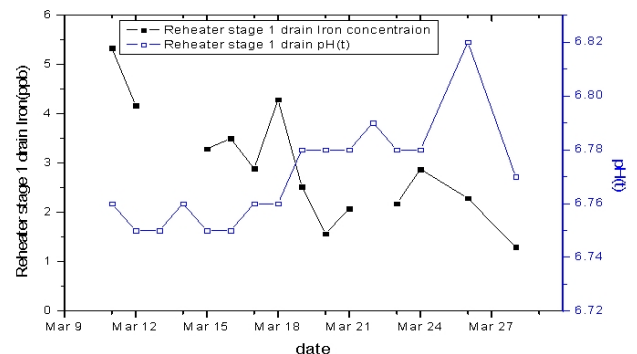


Fig. 9. Fe concentration vs. Reheater drain pH(t).

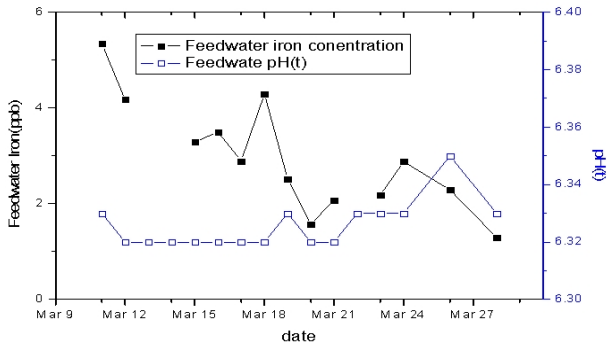


Fig. 10. Fe concentration vs. Feedwater pH(t).

3.3 고찰

탄소강 유동가속부식은 원자력발전소 고유 설계특성 및 운전조건에 따라 좌우되기 때문에 하이dra진 농도 상향에 따른 탄소강 유동가속부식 저감을 A, B호기에서 직접적으로 비교하기는 어려우나, 통상적으로 하이dra진 농도를 높게 유지하면 용존산소 제거를 통한 환원성 분위기 조성은 물론, 열분해에 의한 암모니아 농도 증가로 pH(t)를 높이는 효과를 예상할 수 있다.

A호기는 에탄올아민 수처리로 pH(t)를 높이기 어려운 증기배수 및 복수계통의 pH(t)를 하이dra진 열분해에 의한 암모니아 증가로 크게 증가시키는 부가 효과를 얻은 반면, 암모니아를 pH 제어약품으로 사용하는 B호기에서는 pH(t) 증가효과가 적었다.

용존산소 농도도 pH(t)와 함께 탄소강 유동가속부식에 직접적인 영향을 미치는 수화학 변수이다. 증기발생기를 제외한 2차계통에 미세한 산화성 환경이 유지되면 Fe₃O₄ 보호피막에 비해 용해도가 낮은 Fe₂O₃ 보호피막이 형성되어 철부식생성물 발생을 억제할 수 있는 것으로 알려져 있다.^{4),5)} 해외 다수 가압경수로 원자력발전소에서는 증기발생기를 제외한 2차계통에 적정 용존산소 농도를 유지하여 유동가속부식을 억제한 바 있다.⁶⁾

과량의 하이dra진 주입은 pH(t) 증가효과로 탄소강 유동가속부식억제에 기여할 수 있지만 용존산소를 지나치게 낮은 수준으로 유지할 경우에는 탄소강 유동가속부식에 부정적인 영향을 줄 수 있다. 따라서 에탄올아민을 pH 제어약품으로 사용하는 원자력발전소에서는 고농도 하이dra진을

주입하는 것 보다 암모니아를 부가적으로 주입하는 복합아민 수처리 기술(mixed amine treatment) 이 탄소강 유동가속부식 억제 측면에서 유리할 수 있다.

4. 결론

철부식생성물 억제와 관련한 고온 pH(t) 상향 실험을 수행하였다. 하이dra진 농도를 상향함으로써 열분해로 생성된 암모니아의 농도가 증가되었다. 이로 인해 원자력발전소 증기배수 및 복수계통은 물론 2차계통 전반의 pH(t) 값이 증가하였으며 다음과 같은 결과를 확인할 수 있었다.

철의 용해도를 낮추는 pH(t) 상향운전이 원자력발전소 2차계통 탄소강 재질의 유동가속부식 저감에 기여할 수 있음을 실험 및 해석적인 방법을 통해 확인하였다.

가압경수로 원자력발전소 고유설계 특성, 운전환경 및 하이dra진의 열분해 정도 차이 등으로 A, B호기의 시험결과를 정량적으로 비교평가하기 어려웠지만 암모니아를 사용하는 원자력발전소 보다 에탄올아민을 사용하는 원자력발전소에서 하이dra진을 이용한 pH(t) 상향운전 시 복합아민(ETA+NH₃) 수처리 효과로 철부식생성물 저감에 더 큰 효과가 있음을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. V. G. Kritsky, Water Chemistry and Corrosion of Nuclear Power Plant Structural Material, p. 53, American Nuclear Society, La Grange Park (1999).
2. J. W. Yeon, Development of High Temperature Chemistry Measurement System for Establishment of On-Line Water Chemistry Surveillance, p. 5, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon (2010).
3. S. M. Rohrer, Plant Chemistry Simulator, Ver 4.0, Electric Power Research Institute, Palo Alto (2001).
4. M. Guillodo, *Proceeding of the int'l conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems*, p. 336, Electric Power Research Institute, San Francisco (2004).
5. M. Yoshinori, *Proceeding of the Symposium on Water Chemistry and Corrosion of Nuclear Power Plants In Asia*, p. 17, Chung Hwa Nuclear Society, Taipei (2007).
6. K. Fruzzetti, Pressurized Water Reactor Secondary Water Chemistry Guidelines, Rev 7, p. 2, Electric Power Research Institute, Palo Alto (2009).