

초임계압보일러에서 용존산소가 FAC에 미치는 영향

박 광 규 · 원 도 영 · 윤 석 원

한국전력공사 전력연구원 발전연구실

A Study on the Effect of Dissolved Oxygen on FAC in Supercritical Boiler

Kwang Kyu Park, Do Yeong Weon and Seok Won Yoon

Korea Electric Power Research Institute, 103-16 Munji, Yusong, 305-380, Taejon

Iron concentrations were analyzed using integrated sampling system to investigate the effect of dissolved oxygen on FAC in supercritical boiler, conditioned with AVT with N_2H_4 , AVT without N_2H_4 , and OT respectively. Experimental tests show that FAC rate at oxidizing condition with OT was 15 to 20 times lower than that at reducing condition with AVT. Iron concentrations of economizer were 1.5ppb at AVT with hydrazine, 1.35ppb at AVT without hydrazine, and 0.07ppb at OT. In the presence of oxygen, magnetite can be promoted to transfer to hematite which is several orders of magnitude less than that of magnetite in solubility. Therefore, the FAC rate is controlled by the presence of oxygen.

Keywords : FAC, DO, AVT, OT, Supercritical boiler.

1. 서 론

FAC(Flow Accelerated Corrosion)은 탄소강 또는 저 합금강의 보호피막이 수증 또는 증기/물의 2상의 흐름상태에서 용해되는 부식형태를 의미한다.¹⁾ 통상 전력생산용 고온 고압보일러는 탄소강 또는 저 합금강으로 구성되어 있으며, 특히, 보일러 급수가 보일러 본체에 보급되기 앞서 저압 및 고압가열기에서 가열되며, 이 부위의 온도범위가 150~200℃이고 유속이 빠른 편이므로 일반적으로 FAC에 매우 취약하다.²⁾ 보일러 본체의 전 단계인 급수가열기 및 가열기 추기계통에서 FAC 부식에 의해 발생된 부식생성물이 보일러 본체에 유입되고, 이것이 고온의 보일러에서는 용해도가 감소되므로 보일러 튜브내면에 침적되어 스케일로 퇴적

되게 된다. 따라서 보일러 본체의 온도는 300℃ 이상으로 매우 높고, 증기상(steam phase)이기 때문에 보일러 튜브내의 스케일 성장속도는 튜브자체의 고온부식보다는 저압 및 고압 급수가열기 계통에서 FAC에 의하여 발생된 부식생성물의 량에 주로 좌우된다.^{2,3)}

FAC을 낮출 수 있는 보일러 수처리에는 1960년도 후반부터 사용된 알칼리처리법으로 암모니아를 주입하여 pH를 높게 유지하고 용존산소를 최소화하여 강한 환원성 분위기를 유지하는 것이 주로 채택되어 왔다.⁴⁾ 이를 전회발성처리법(AVT, All-Volatile Treatment)이라 부르며, 국내 전력산업용 보일러에서 채택되어 적용중에 있다.

한편, 금속재료기술의 발전으로 보다 열효율을 높일 수 있는 초임계압보일러(255kg/cm², 541℃)

가 출현하게 되고, 국내에서도 1993년부터 초임계압보일러가 한국전력공사의 석탄화력발전소 표준형으로 채택되어 현재 20여기가 운전 또는 건설 중에 있다. 초기 초임계압보일러를 운전한 미국에서는 터빈 날개에 동이온이 석출되어 운전을 중지한 사례가 있었다.⁵⁾ 그 후 초임계압보일러는 급수 및 보일러 계통에 동합금을 포함하는 재질을 제외하게 되었고 국내 초임계압보일러도 동합금이 배제되었기 때문에 pH를 약 9.4~9.5까지 크게 올려서 운전하고 있으나, 초임계압 조건에서는 보일러 튜브의 스케일성장 속도가 매우 빨라 잦은 화학세정공사를 실시(1회/4년)하고 있다. 또한 초임계압 보일러는 고순도의 수질을 요구하기 때문에 보일러 계통수 정화용 탈염기를 운전하며, 급수의 pH가 높기 때문에 이온부하량이 증가하여 재생약품비가 많이 소요되고 폐액이 과다하게 발생하고 있는 실정이다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 보다 고도의 수처리기술 개발과 적용이 요구되고 있다.

한편 보일러 보급수의 수질이 향상되고 복수탈염설비의 적절한 운전에 따른 보일러 계통순환수의 수질이 크게 개선됨에 따라 1994년 미국의 EPRI(Electric Power Research Institute)에서는 보일러 급수계통내에 소량의 산소를 주입하여 보일러 계통의 부식을 크게 줄일 수 있는 산소주입수처리법(OT, Oxygenated Treatment)을 개발하고 실기 적용단계에 있다.⁶⁾ 국내에서도 전력연구원은 1995년부터 국내발전소에 적합한 산소주입수처리법을 개발하여 한국전력공사의 500MW급 표준 석탄화력발전소인 태안화력발전소 제2호기의 초임계압보일러에 시범 적용하였다.⁷⁾ 본 논문에서는 초임계압보일러의 수처리법을 기존 AVT법에서 OT법으로 변경 적용함에 있어, 환원성 분위기에서 산화성 분위기로 점진적으로 변경됨에 따른 보일러 급수계통의 철분농도 거동을 파악하여, 실 발전용 초임계압보일러에서 용존산소가 FAC에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

실험 대상 발전소는 표준 석탄화력발전소 선행

Table 1. Experimental conditions for field test

	pH	DO(ppb)	
AVT	9.4	< 10	N ₂ H ₄
No N ₂ H ₄ AVT	9.4	< 10	No N ₂ H ₄
QT	9.4, 9.0 8.5, 8.0	50, 100	No N ₂ H ₄

* AVT : all volatile treatment,
OT : oxygenated treatment,
DO : dissolved oxygen

호기의 하나인 태안화력 제2발전소를 선정하였고, 실험조건은 Table 1과 같이 3가지로 구분하여 보일러 부위별 철분농도 거동을 측정함으로써 용존산소가 FAC에 미치는 영향을 조사하였다.

실험기간중 수질분석을 위하여 보일러 급수계통의 모든 시료는 실험실의 시료채취장치로 연결되어 냉각설비에 의하여 상온으로 냉각시킨 후 on-line 분석장치로 분석하였고, 분석 항목은 pH, 전기전도도, 용존산소(DO, dissolved oxygen), 하이드라진, 산화/환원전위(ORP, oxidation reduction potential) 등이다. pH 분석은 Leeds & Northrup사의 pH meter(model 7082-11), 전기전도도 측정은 Leeds & Northrup사의 conductivity meter(model 7082-18), DO 측정은 Orbisphere Laboratories사의 DO analyzer(model 3600)를 각각 이용하였고, 하이드라진 농도는 Walton사의 AI-9070 analyzer를 이용하여 분석하였으며, ORP는 George Scientific Company의 Signet 8710 Compak pH/ORP Transmitter에 platinum 전극과 Ag/AgCl의 기준 전극을 사용하여 측정하였다. 급수계통의 철분농도는 이온성과 입자상을 동시에 측정하고 분석농도 한계를 높이기 위하여 양이온 교환수지가 부착된 Toray사의 RX-1(CP-1) filter와 Millipore사의 0.45 μ m의 membrane filter를 장착시킨 integrated sampler를 사용하여, 약 1,000L 정도 농축하여 채취한 시료를 산으로 용해하여 맑은 용액을 만든 후 Shimadzu사의 ICP-AES(inductively coupled plasma atomic emission spectrometer, model ICPS-1000IV)로 분석하였다. 또한 발전소에서 실측한 ORP값(25 $^{\circ}$ C)으로부터 탄소강의 부식전위를 간접적으로 평가하기 위하여 실험실적 부식전위를 측정하였으며,

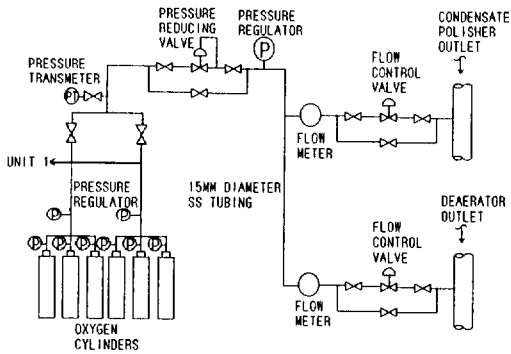


Fig. 1. Oxygen injection system.

Gamry Instrument사의 CMS 100 Corrosion Measurement System을 이용하였다. AVT 및 OT 조건에서의 보일러 튜브 스케일 결정구조는 Rigaku사의 XRD(X-ray diffractometer, model Ultima +D/Max 2200)로 분석하였다. 산소주입점은 복수탈염설비와 탈기기 후단이며, 고압 산소병의 자체압력을 이용하여 주입하였다. 산소주입장치의 개략도는 Fig. 1과 같다.

3. 태안화력 발전소 설비 및 재질현황

태안화력발전소는 호기당 1,720톤/시간의 증기를 생산하는 CE-Shulzer사 모델의 초임계압보일러로서 500MW를 생산하는 GE사 터빈으로 제작되었으며, 일반 주요사양은 Table 2와 같다. 보일러 구성재질은 철합금이며, 복수기 재질은 티타늄으로 이루어져 있다. 초임계압보일러(255kg/cm²)는 기존의 아임계압보일러(195kg/cm²)보다 열효율이 약 1.4~1.6% 높고 기동시간이 단축되는 장점이 있으며, 한국전력공사의 표준형 석탄화력발전소로 채택되어 현재 약 20여기가 운전 또는 건설 중에 있다. 한편 급수계통의 정화를 위하여 복수탈염기는 deep-bed형으로 100% 통수하며, 수지형태는 급수의 순도를 높이기 위하여 수소이온형으로 운전하였다.

4. 결과 및 고찰

보일러 튜브의 스케일 성장은 급수계통에서 FAC

Table 2. Design data for Tae-An thermal power plant unit 2

Facilities		Design data
Boiler	Type	Supercritical once through (Benson)
	Steam evaporation	1,720t/hr
	Main fuel	Coal
	Steam condition	255kg/cm ² , 541 °C
	Efficiency	89.33 %
	Tube array	22 stages (lower : spiral tube, upper : vertical tube)
	Combustion type	Tangential, Corner firing
	Burner	4 corner × 6 elevation = 24
	Fuel consumption	192.98t/hr
	Material of condensate	Titanium
Turbine	Type	Four flow regenerating
	Capacity	500MW
	Steam temperature	538 °C
	Steam pressure	246kg/cm ²
Generator	Type	Hydrogen cooled
	Capacity	612MVA
	Frequency	600Hz
	Voltage	22kV

에 의하여 발생된 부식생성물이 보일러 튜브내 침적에 기인하므로 급수가열기 계통의 FAC을 억제시키는 것이 보일러 수처리의 주목적이다.

4.1 수처리법 변경에 따른 수질변화 추이

수처리방법별 수질조건에 따른 보일러 입구수의 수질변화 추이는 Fig. 2와 같다. 강한 환원성 분위기를 유지하는 AVT 수처리법에서는 암모니아 농도를 950~1,000ppb 주입하여 pH 9.4를 유지하였고, 탈기기에서 기계적 탈기를 실시하여 용존산소 농도는 zero이며, 동시에 탈산소제인 하이드라진의 농도를 26~29ppb 정도 유지하였다. 이때 ORP 값은 -360~-430mV로서 강한 환원성 분위기를 나타내어 하이드라진은 탈산소제보다는 환원제 역할이 보다 큰 것으로 확인되었다. 한편, 수질조건별 ORP 값의 변화는 Fig. 3과 같다. 암모니아 농도를 일정하게 유지하여 pH를 9.4로 유지하면서 하이드라진 주입만을 중단한 하이드라진 무주입 AVT법

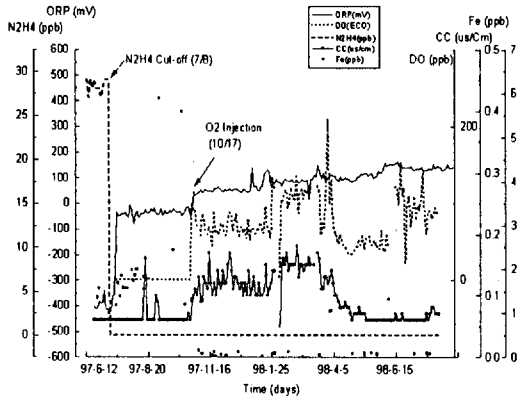


Fig. 2. Trend of measured parameters during an experimental test.

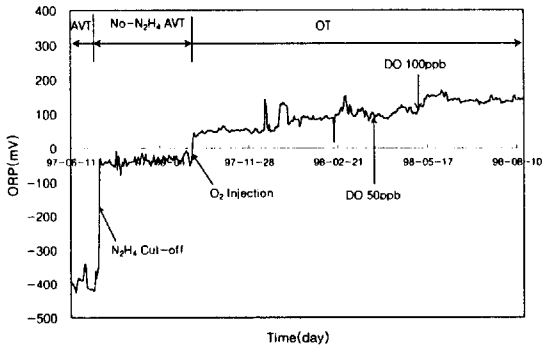


Fig. 3. Trend of ORP during whole test period.

에서는 주입중단 후 하이드라진 잔류농도가 2시간 내에 완전히 소멸되었고, ORP 값은 -50~0mV로 증가하여 하이드라진 주입시의 강한 환원성 분위기에서 점차 산화성 분위기로 변경되고 있음을 알 수 있었다. 산소주입수처리법의 수질조건 유지를 위하여 소량의 산소를 주입하여 산소는 50~100ppb의 농도를 유지하였으며, 이때 ORP 값은 +90~+170mV로 증가하여 산소농도가 증가함에 따라 전위 값이 귀(貴)의 방향으로 이동함을 확인하였다.

4.2 환원성 액성 분위기가 FAC에 미치는 영향

환원성 분위기의 액성을 유지하기 위한 수처리법은 Table 1의 AVT법 조건으로 유지하고 시험하였다. 이때 보일러 부위별 FAC의 영향을 평가하

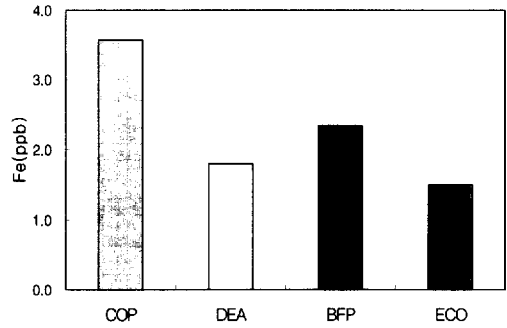


Fig. 4. Iron concentration of boiler feed water system under AVT condition.

기 위하여 측정된 철이온 용출시험의 결과는 Fig. 4와 같다. 시료채취 부위는 복수펌프 출구(COP outlet, condensate pump), 탈기기 입구(DEA inlet, Deaerator), 보일러 급수펌프 출구(BFP outlet, Boiler Feed Pump) 및 절탄기 입구(ECO inlet, Economizer) 등이다. 보일러 급수계통의 부식발생 거동은 복수계통이 철이온 용출이 가장 크고, 다음으로 급수펌프 출구, 탈기기 입구 순서였고, 오히려 최종 보일러 입구수의 철분농도는 다소 낮아지는 경향으로 나타났다. 따라서 저압 급수가열기 부위에서는 FAC에 의하여 철분이 계속 용출되는 반면, 고압 급수가열기 부위에서는 오히려 철분농도가 감소하는 현상을 보였다. 이는 온도가 증가하여 철이온 용출의 부식현상과 함께 철이온이 침적되는 현상이 발생되어 철이온이 튜브내면에 스케일화 되는 것으로 추정된다. Bignold et al.⁸⁾에 의하면 FAC은 단상류(single phase)에서는 온도 150℃ 부근, 2상류(two phase)에서는 180℃ 부근에서 가장 크게 발생하고, 200℃ 이상에서는 전기화학적 부식에 의한 철이온 용출현상보다는 침적현상이 더 발생됨을 발표한 것과 일치하는 결과였다. 또한 Katsumi Suzuki et al.⁹⁾에 의하면 유속과 pH가 증가할수록 용출된 철이온이 침적되어 스케일화 되는 경향이 크다고 발표하였으며, 유속은 저압가열기 부위보다 고압가열기 부위가 빠른 편이다. 한편, 보일러 급수계통에서 농도가 가장 높은 복수기의 철분은 복수탈열설비에 의하여 전량 제거되어, 보일러 튜브내로는 유입되지 않는다. AVT 조건의

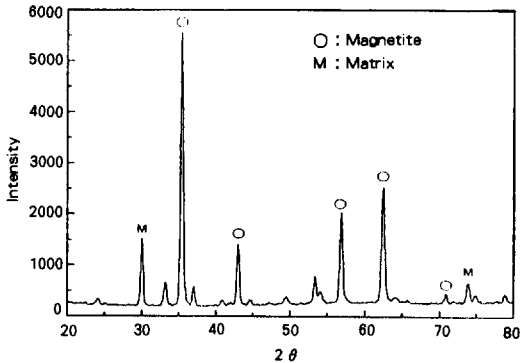


Fig. 5. XRD analysis result of boiler tube scale on AVT.

환원성 분위기에서 보일러 튜브의 스케일 결정구조를 X선 회절분석기로 분석한 결과는 Fig. 5와 같으며, 보호피막의 산화상태는 magnetite(Fe₃O₄)인 것으로 확인되었다.

4.3 환원제인 하이드라진이 FAC에 미치는 영향

보일러 급수계통에 탈산소제인 하이드라진의 주입은 산소제거 목적과 함께 강한 환원성 분위기를 유지하기 위해서이다.¹⁰⁾ 따라서 AVT법의 수처리 조건에서는 비교적 독성이 강한 하이드라진을 반드시 주입하였다. 하이드라진 약품의 주입이 FAC에 미치는 영향을 조사하기 위하여 AVT 수처리법 조건에서 하이드라진만을 주입하지 않고 약 3개월간 계통수중의 철분이온 용출시험을 실시하여 하이드라진이 FAC에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 6과 같다. 하이드라진 주입중단이 오히려 보일러 급수의 전계통에서 철분이온 용출을 저감시켜 줌을 확인하였다. 이는 강한 환원성 분위기에서 점차 산화성 분위기로 변경됨에 따른 FAC의 감소 현상으로 생각된다. 하이드라진 주입은 2가지 측면에서 FAC의 부식현상을 촉진하는 것 같다. 첫째는 급수계통의 용존산소 농도를 낮추기 때문이다. 즉 산소가 결핍된 상태에서는 식 (1)과 같이 수용성 제1철(ferrous)이온이 형성되기 때문이다. 제1철 산화피막이 제2철(ferric) 산화피막보다 수중에서의 용해도가 수백배 또는 수천배 정도 높은 것으로 알려져 있다.¹⁾

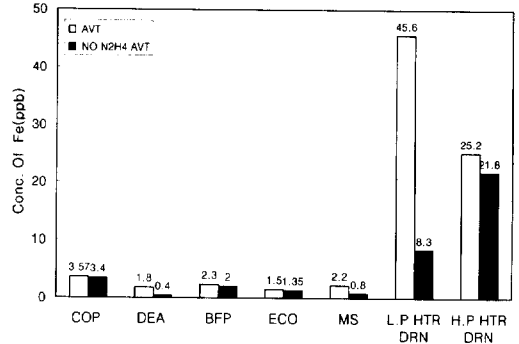
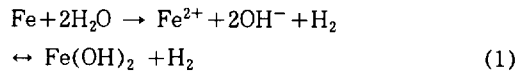
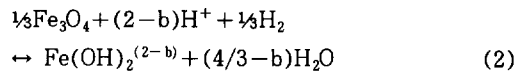


Fig. 6. Influence of hydrazine on the iron transport rate in boiler feed water system.



둘째는 하이드라진 자체의 분해생성물인 수소에 의해 식 (2)와 같이 magnetite 피막층이 환원과정을 거쳐 용해가 촉진되는 것으로 생각된다.



여기서 b는 0,1,2,3이며, ferrous이온의 가수분해 정도에 따라 다르게 된다.

4.4 산화성 액성 분위기가 FAC에 미치는 영향

발전소에서 실측한 상온(25℃)의 ORP 값으로부터 발전소 구성재질인 탄소강의 부식전위를 간접적으로 평가하기 위하여 수질조건별 ORP 값과 탄소강 부식전위를 실험실적으로 측정하였으며 결과는 Fig. 7과 같다. AVT 조건에서의 ORP 값은 -480mV, 탄소강의 부식전위는 -430mV였으며, OT 조건에서의 ORP 값은 360mV, 탄소강의 부식전위는 30mV였다. AVT법의 경우 절탄기 입구에서의 ORP 값은 -360~-430mV로서 ORP 값과 탄소강의 부식전위 비교로 환산하면 -310~-380mV가 된다. 이때 생성된 금속산화물의 형태를 Fig. 8의 pH-전위도와 대응하여 보면 AVT 조건하에서의 정상 부식전위는 magnetite(Fe₃O₄)가 안정화되는 영역에 포함된다는 것을 확인할 수 있다. OT법의

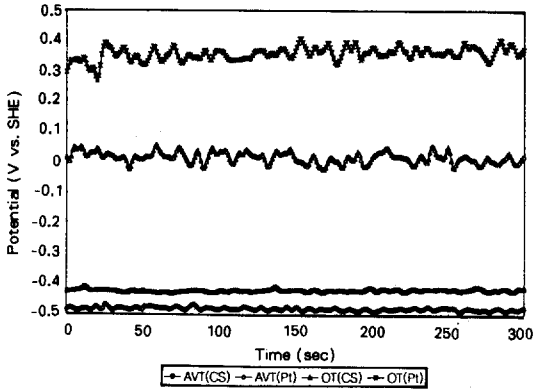


Fig. 7. Corrosion potentials depending on water treatment.

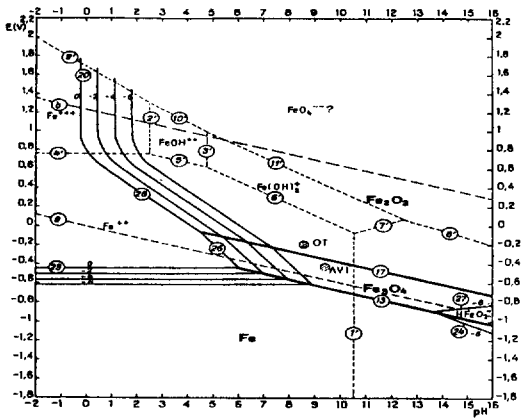
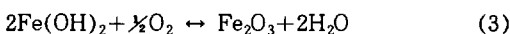


Fig. 8. pH-potential diagram for iron in water at 77F (25°C).

경우 ORP 값은 +100~+150mV로 상승하여 이를 OT 조건의 수질조건에서 탄소강의 부식전위로 환산할 경우 -230~-180mV이므로 pH-전위도상에서 보면 α -hematite(α -Fe₂O₃) 영역의 Fe(III) 화합물이 안정화될 수 있는 영역내에 있음이 확인되었다. 이는 식 (3)과 같이 제1철(ferrous) 산화피막이 산소에 의하여 용해도가 상대적으로 낮은 제2철(ferric) 산화피막으로 산화되기 때문인 것으로 생각된다.



환원성 액성 분위기에서 산화성 분위기로 점진

적으로 변화시키면서 보일러 급수계통의 철분농도 거동을 조사한 결과는 Fig. 9와 같다. 액성의 조건은 환원성 분위기인 AVT 조건, 하이드라진 주입이 중단된 No-N₂H₄ AVT 조건과 산화성 분위기인 OT 조건으로 구분하였다. 급수수질 조건이 환원성 분위기에서 산화성 분위기로 변경됨에 따라 보일러 각 부위별 철분농도가 감소하는 추세가 뚜렷하였다. 산소주입 후 약 120시간 후부터 철이온 용출현상이 중단되기 시작하여 약 150시간 후에는 안정되었다. 보일러 본체인 절단기 임구를 기준으로 AVT 조건에서는 1.5ppb였으나 하이드라진 주입중단 후에는 1.35ppb로 감소하였고 산소주입에 의한 강한 산화성 분위기에서는 0.07ppb였다. 환원성 분위기의 수질조건인 AVT법에 비하여 산화성 분위기의 수질조건인 OT법이 약 95% 정도로 부식이 크게 감소되어 산화성 분위기가 기존의 환원성 분위기보다 보일러 급수계통에서 FAC에 의한 부식을 크게 낮출 수 있음을 확인하였다. 이는 앞서 설명한 Fig. 8의 pH-전위도에서 보는 바와 같이 OT 조건에서 생성된 산화피막인 Fe₂O₃가 AVT 조건의 산화피막인 Fe₃O₄ 보다 철이온이 용출되는 부식구역에서 보다 멀리 있는 안정된 영역에 위치해 있기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 복수계통인 COP(condensate pump) 출구쪽의 철분농도는 수질조건에 따라 크게 변화가 없었다. 이는 AVT 나 OT 조건 모두 탈기기 장치에 의해 산소를 제거하기 때문에 복수기에 산소가 머무르지 못하므로 어느 수처리 조건이든 복수계통에는 영향을 미

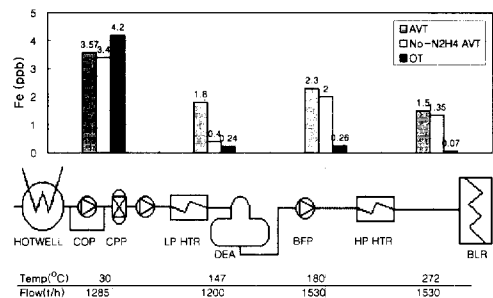


Fig. 9. Iron concentration profile of the feed water system under different water conditions.

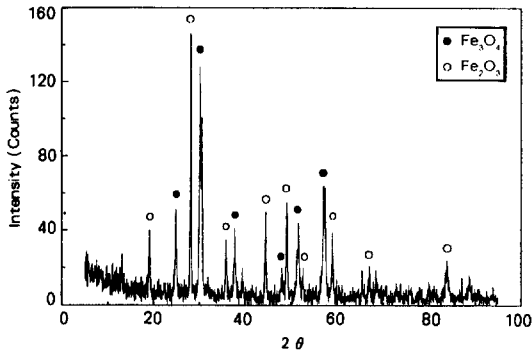


Fig. 10. XRD analysis result of water wall tube scale on OT.

치지 못하는 것으로 생각된다.

산소주입수처리법을 적용후 water wall tube의 스케일 결정구조를 X선 회절분석기로 분석한 결과는 Fig. 10과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 magnetite(Fe_3O_4)와 hematite($\alpha-Fe_2O_3$)의 산화피막을 볼 수 있어 산소주입 조건에서는 hematite의 결정 산화물이 생성됨을 확인하였다

4.5 산화성 액성조건에서 DO가 부식전위에 미치는 영향

산화성 액성조건에서 산소농도를 50, 100ppb로 나누어 측정한 ORP 값의 변화는 Fig. 11과 같다. 강한 환원성 분위기에서는 $-360 \sim -430mV$ 였으나 산소농도 50ppb를 주입시 전위는 보다 귀(貴)의 방향으로 상승하여 $90 \sim 150mV$ (pH에 따라 다소 차이남)였다. 한편 산소농도를 100ppb로 증가시킨 후 전위는 다시 $110 \sim 170mV$ 로 상승하였다. 따라서 산소농도가 증가할수록 ORP 값도 상승하게 되는데, 산소 무주입시보다 산소농도 50ppb로 주입시 전위는 약 $500mV$ 정도 급격히 증가하게 되나 산소농도 50ppb에서 100ppb로 증가시키는 전위가 약 $50mV$ 정도의 상승에 그쳐 상대적으로 전위변화는 크지 않았다.

한편 과잉산소 농도에 의한 영향을 평가하기 위하여, 산소농도를 3ppb 이하, 50, 100, 300, 500, 1,000ppb 순으로 점차 증가시키면서 탄소강 재질에 대한 부식전위를 실험실적으로 측정한 결과는 Fig. 12와 같다. 산소농도 3ppb와 50ppb 사이의 부

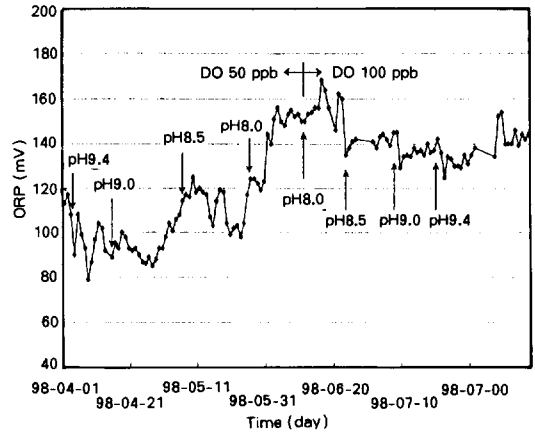


Fig. 11. ORP variation at DO 50 and 100ppb.

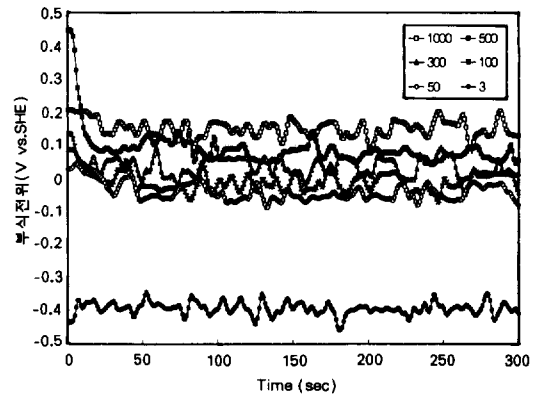


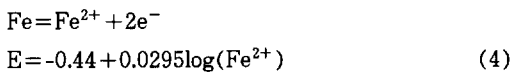
Fig. 12. Corrosion potential of carbon steel as a function of DO concentrations.

식전위 차이는 약 $400mV$ 를 보였으며, 50ppb에서부터 1,000ppb 사이의 부식전위 차이는 $200mV$ 로서 비교적 낮은 전위상승만을 보였다. 결국 산소농도 50ppb 이상 유지한 상태에서의 전위는 철의 pH-전위도상에서 $\alpha-Fe_2O_3$ 의 안정한 철산화물 영역에 있었고 산소농도 1,000ppb에서도 $\alpha-Fe_2O_3$ 의 영역임이 확인되었다. 과잉산소 농도(1,000ppb 이상)의 주입에도 전위의 급격한 상승은 보이지 않기 때문에 과잉으로 주입된 산소가 안전운전에는 영향이 없을 것으로 생각된다. 또한 과잉의 산소농도에서도 급격한 전위변화는 관측되지 않았지만 보일러 부위에 주입한 과잉산소는 터빈 쪽으로 그대로 유입되므로 터빈의 응축부위의 액막에 산소가 농축, 용해되어 fatigue corrosion 또는 pitting 등의

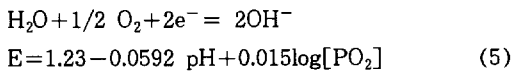
부식형태를 발생할 수 있는지의 여부가 우려되었으나 EPRI의 실험결과에 의하면 터빈 쪽에 유입된 산소는 터빈의 응축부위에 용해되지 않음이 확인되었다.¹¹⁾ 따라서 과잉산소 주입에 의한 안전운전에는 영향이 없는 것으로 사료된다. 그러나 산소소비량 증가에 따른 비용증가 등을 고려하여 산소주입 농도는 가급적 최소 유량을 유지하는 것이 바람직할 듯하다.

4.6 산화성 액성 조건에서 pH에 따른 FAC의 영향

산화성 분위기에서 용존산소 농도를 약 50, 100ppb로 일정하게 유지하면서 pH가 9.4에서부터 8.0까지 단계적으로 낮아짐에 따라 변화된 ORP 값은 Fig. 13과 같다. pH 값이 낮아짐에 따라 전위 값은 귀(貴)의 방향으로 이동하는 경향이었고 어느 pH 범위에서든 ORP 값은 +90mV(-240mV, SHE at CS) 이상을 나타내어 3가 철산화물인 Fe₂O₃의 안정한 부동태 영역에 들 수 있는 전위를 보였다. 부식전위는 pH에 따라 거의 일정하게 변하지만 Fig. 8의 pH-전위도에 나타난 것처럼 anode 반응인 철용해 반응 평형전위는 식 (4)와 같이 pH에 무관하나,



cathod 반응인 산소환원 반응 평형전위는 식 (5)와 같이 pH의 영향을 받는다.



또한 산소농도를 50ppb에서 100ppb로 증가시켜도 ORP값은 50mV 정도 증가에 그쳐 환원성 분위기에서 산화성 분위기로 변경시의 ORP 증가값(500mV)에 비하면 부식전위의 증가는 상대적으로 크지 않았다.

산화성 분위기의 수질조건에서 pH 변화에 따른 FAC의 영향은 Fig. 14와 같다. 산소농도를 50ppb로 유지하고 pH의 범위는 9.4, 9.0, 8.5, 8.0으로 구분하여 시험 운전한 결과, 절단기를 기준으로 평가

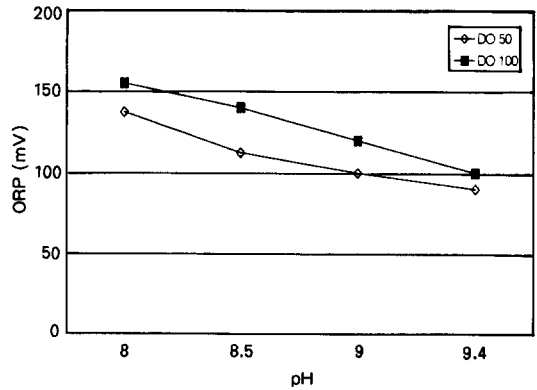


Fig. 13. ORP variation as a function of pH at DO 50 and 100ppb.

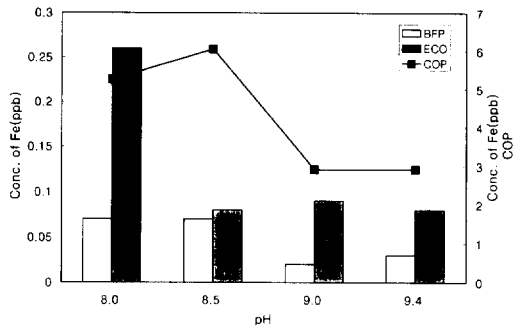


Fig. 14. Iron concentration of boiler feed water system as a function of pH under oxidizing condition.

할 경우 pH 9.4에서 pH 8.5까지는 부식발생 정도의 차이가 없으나, pH 8.0에서는 FAC이 크게 증가함을 보였다. 이는 Fig. 8의 pH-전위도선에서 보면 pH가 증가될수록 산화피막이 부식영역에서 멀어짐에 따라 보다 안정영역에 머무르므로 FAC이 감소되는 것으로 생각된다. 한편, 복수계통은 pH 8.5로부터 부식이 크게 증가하는 경향을 나타냈다. 그러나 실제 발전소 계통에서는 복수계통의 철분 이온은 복수탈염설비에 의하여 제거되므로 보일러 튜브의 스케일성장 속도에는 영향을 미치지 않는다. 따라서 복수탈염장치 이온부하에 의한 재생회수 증가를 고려할 때 최적 pH를 8.5로 선정하였다.

5. 결 론

초임계압보일러인 태안화력발전소에서 보일러 수처리법을 기존의 AVT법에서 OT법으로 변경함에 따라 용존산소가 FAC에 미치는 영향을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 수처리법이 기존의 AVT법인 환원성 분위기에서 OT법인 산화성 분위기로 점진적으로 변경됨에 따라 ORP 값이 -360~-430mV에서 +100~+150mV로 약 500mV 증가하여 전위의 값이 귀(貴)의 방향으로 이동하였다. 탈산소제인 하이드라진 주입을 중단한 후 ORP 값이 -50~0mV로 증가하여 약 350mV 증가함에 따라 하이드라진이 탈산소제 보다는 환원제로서의 역할이 큰 것으로 확인되었으며, 주입 산소농도의 차이(50, 100ppb)에 의한 전위 값의 변화는 50mV로서 증가분이 크지 않았다. pH를 9.4에서 8.0으로 변화시켰을 때 전위의 값이 50mV 정도 증가하여, pH가 낮아질수록 전위는 귀(貴)의 방향으로 이동하는 경향이였다.

2. 용존산소를 제거하고 환원성 분위기를 유지하기 위하여 하이드라진을 주입하는 AVT 조건, 하이드라진 주입만을 중단한 AVT 조건, 그리고 산소를 주입하여 산화성 분위기를 유지하는 OT 조건에서 철분용출 시험결과 OT법이 AVT법에 비하여 철분농도가 약 95% 정도 감소하여 용존산소가 존재하는 산화성 액성 분위기가 보일러 급수계통의 FAC을 크게 감소함을 확인하였다. 한편, 환원성 분위기보다는 단지 하이드라진 주입을 중단하여 액성을 산화성 분위기로 변경하여도 FAC은 감소하는 경향을 보였다.

3. 미량(50ppb as DO)의 산소를 주입한 조건에서 pH를 9.4에서 8.5까지 낮추어도 절단기 입구에서의 철분농도는 증가하지 않아 최적 pH를 8.5로 선정하였다. 따라서 OT법이 기존의 AVT법보다 초임계압보일러 급수계통에서 FAC을 약 1/20정도로 크게 낮출 수 있었다. 스케일 성장속도 둔화에 따른 화학세정 공사비 절감, pH 강하에 따른 계통

수처리 약품비와 복수탈염설비 재생약품비 절감 및 폐액발생 저감 등으로 경제성, 안전운전 및 환경대책 등에서 우수한 수처리법임을 확인하였다.

References

1. B. Chexal, B. Dooley, et al., Flow Accelerate Corrosion in Power Plant, TR-106611, EPRI (1996).
2. Berry Dooley, et al., Corrosion-product Transport in a Cycling Fossil Plant in Power Plant, CS-503, EPRI (1987).
3. J. S. Ha, Anti-corrosion Technology for Life Extension of Fossil Power Plant, *this Journal*, 27, 331 (1998).
4. A. Aschoff, et al., Cycle Chemistry EPRI Guideline for Fossil Plants : All-Volatile Treatment, TR-105041, EPRI (1996).
5. K. J. Shields, et al., State-of-Knowledge of Copper-Based Alloys Used in The Feed Water Heaters of Fossil Plant Cycle, TR-108236, EPRI (1997).
6. R. B. Dooley, Cycle Chemistry Guidances for Fossil Plants : OT, TR-102285, EPRI (1994).
7. K. K. Park et al., Development of Water Treatment Technology for Super Critical Boiler, TR.95YS02. S1998.80, KEPRI (1998).
8. Bignold, G. J., et. al., *Proceeding of the 8th International Congress on Metallic Corrosion*, Mainz (1984).
9. K. Suzuki, et al., Scale Deposition in Feed Water Systems of Thermal Power Station, *Thermal and Nuclear Power Generation* (1983).
10. P. Berge and M. Bouchacourt(EDF), Flow accelerated Corrosion and Hydrazine, *Esokom International Conference on Process Water Treatment and Power Plant Chemistry*, Midland, South Africa (1997).
11. T. I. Petrova, et. al., "Influence of Different Chemistries on Early Condensate and Liquid Phase Generation in Turbine", *Proceeding of 5th International Conference on Cycle Chemistry in Fossil Plant* (1997).