

# 증기발생기에서 슬러지 침전과 이온성 불순물 제거

김상대, 안현경, 이인형  
순천향대학교 신소재화학공학부  
e-mail : ihrhee@sch.ac.kr

## Sludge Deposit in SG and Ionic Impurity Removal

Sang Dae Kim\*, Hyun Kyoung Ahn, In Hyoung Rhee  
Department of Material and Chemical Engineering,  
Soonchunhyang University

### 요 약

암모니아 대신 에탄올아민은 원자력 발전소 2차계통수에서 pH를 증가시켜 철 부식을 억제하고, 증기 발생기 전열관의 건전성을 제고하기 위해 사용하고 있다. 에탄올아민은 암모니아와 물리화학적 성질이 다르므로, 증기발생기에 유입되는 부식생성물의 용해와 흡착, 이온성 불순물의 잠복현상에 미치는 영향이 다르다. 본 연구에서는 온도가 증가함에 따라 암모니아와 에탄올아민이 부식생성물에 대한 용해와 흡착, 이온성 불순물의 잠복현상에 미치는 영향을 조사하였다. 2차 계통수의 pH 제어제로서 에탄올아민은 암모니아보다 증기발생기 슬러지의 철산화물에 많이 흡착되어 철산화물의 용해도를 증가시키므로 퇴적된 슬러지의 양을 감소시키며, 또한 슬러지에 흡착된 불순물의 양을 감소시켜 잠복 현상을 억제할 것으로 판단된다.

### 1. 서론

원전 2차계통수의 pH 제어제는 증기 발생기에서 침전물의 생성 및 퇴적을 억제한다. pH 제어제로 암모니아를 사용하였으나 암모니아의 pH가 낮아 부식생성물이 생성되어 증기발생기로 유입되어 부식생성물의 퇴적으로 인해 전열관의 부식을 촉진 시킨다. 암모니아 대신 에탄올아민을 도입하여 2차 계통수의 pH를 증가시켜 부식을 억제하고 증기발생기로 유입되는 부식생성물의 양을 줄여 전열관의 부식을 억제시키고 있다. 그러나 에탄올아민은 암모니아와 물리화학적 성질이 다르므로, 증기발생기에 유입되는 부식생성물의 용해와 흡착, 이온성불순물의 잠복현상에 미치는 영향이 다르다.

본 연구는 암모니아와 에탄올아민이 온도가 점차 높아짐에 따라 부식생성물에 대한 용해와 흡착, 이온성불순물의 잠복현상에 미치는 영향을 조사하는데 있다.

### 2. 이론

#### 2.1 ETA 및 NH<sub>3</sub>의 물리화학적 특성

표 1과 같이 ETA는 암모니아에 비교해서 pK<sub>a</sub>가 높아 염기성이 강하고, 비등점이 높아 상온에서 다루기 쉽다. 점도가 높아 공존 불순물의 확산이 작으며, 유전상수가 높아 이온쌍 물질의 해리를 증가시키며, 쌍극자 모멘트가 높아 극성물질에 잘 결합하고, 확산속도가 낮아 확산 거리가 작다. 따라서 ETA 수용액인 경우 증기발생기 액상의 농도가 높고, 슬러지층에서 산화물에 결합이 잘 되고, NaCl과 같은 이온쌍 침전물의 형성을 억제하며, 불순물을 적게 포함한다.

표 1. ETA 및 NH<sub>3</sub>의 물리화학적 특성 비교

	unit	ammonia	ETA
Molecular weight	g	17.03	61.08
Density	g/ml	0.6818 (-33.5℃)	1.0180 (20℃)
Melting/Boiling point	℃	-77.75/-33.35	10.5/170.8
Surface tension	mN/m	1453.11(-40℃)	48.3175 (25℃)
Viscosity	mN·S/m <sup>2</sup>	0.254 (-33.5℃)	21.1 (25℃)
Dielectric constant		22.4 (-33.5℃)	31.94 (20℃)
Dipole moment	3.3356x10 <sup>-30</sup> C·m	1.471	2.27
Conductivity	10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> S/mol	73.5	47.2
Diffusivity	10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> /s	1.95 <sup>*</sup>	1.124
Relative Volatilty	25℃	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>
pKa	25℃	9.244	9.496

2.2 온도별 ETA 및 NH<sub>3</sub>의 pKa

표 2와 같이 온도 증가시 암모니아 비교하여 ETA의 이온화상수가 작으므로 차이가 더 커지므로 고온에서 염기도는 ETA가 높으며, 상대 휘발도는 암모니아와 달리 오히려 증가하므로 고온에서 증기상의 농도가 높아진다.

표 2. 온도에 따른 암모니아 및 ETA 이온화 상수 및 휘발도 변화

Temp (℃)	pKa		Log RV		pKw
	NH <sub>3</sub>	ETA	NH <sub>3</sub>	ETA	
25	9.24	9.50	1.41	-2.1	13.99
50	8.54	8.81	1.28	-1.72	13.27
100	7.38	7.68	1.08	-1.13	12.26
150	6.48	6.81	0.94	-0.71	11.64
200	5.75	6.09	0.81	-0.43	11.30
250	5.15	5.51	0.67	-0.26	11.20
300	4.64	5.01	0.51	-0.21	11.30

2.3 ETA 및 NH<sub>3</sub>의 알칼리도, 산도 및 완충작용

알칼리도는 용액이 강산을 중화시키는 능력의 척도로 정의되며, 용액에 존재하는 물질중 H<sup>+</sup>를 소모할 수 염기성 물질의 총 당량 농도(C<sub>B</sub>)를 말하며 암모니아 및 ETA 수용액의 알칼리도는 다음과 같이 표시되고, 암모니아 및 ETA가 해리되어 형성된 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>나 ETA<sup>+</sup> 화학종은 H<sup>+</sup>를 소모할 수 없어 제외된다.

$$C_B = -[H^+] + [OH^-] + [NH_3]$$

$$C_B = -[H^+] + [OH^-] + [ETA]$$

완충용량(β)은 용액의 pH를 1단위 변화시킬 때 용액에 첨가된 강염기 (C<sub>B</sub> 또는 OH<sup>-</sup>)의 몰농도로 정의되며, 적정곡선(첨가된 강염기 몰수에 따른 pH 변화)의 기울기 역수를 말하며, pKa에 해당하는 pH에서 완충용량이 최대이다.

$$\beta = \frac{dC_B}{dpH}$$

$$\beta = 2.3 [H^+] + [OH^-] + \alpha_0 \alpha_1 N_T$$

$$N_T = [NH_3] + [NH_4^+]$$

$$\beta = 2.3 [H^+] + [OH^-] + \alpha_0 \alpha_1 E_T$$

$$E_T = [ETA] + [ETAH^+]$$

1.3 ppm 암모니아 및 2 ppm ETA 수용액의 경우 그림 1과 같이 온도 및 pH를 증가하면 암모니아 및 ETA 수용액의 완충용량은 증가하며, 주어진 pH에서 암모니아 수용액의 완충용량이 더 높다.

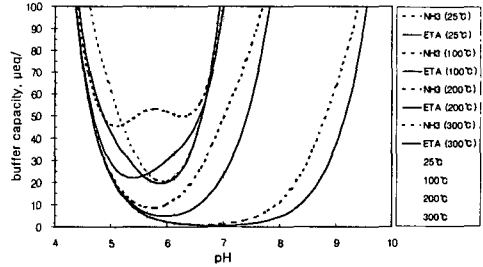


그림 1. 여러 온도에서 1.3 ppm 암모니아 및 2 ppm ETA 수용액 pH에 따른 완충용량

2.4 금속산화물의 표면특성

PZC는 표면 존재하는 양 전하와 및 음 전하가 당량적으로 동일할 때의 pH 값으로 정의하며, 수소이온이 유일하게 흡착되는 경우 표면에서의 zero proton condition을 말하며, 적정곡선에서 pKa<sub>1</sub>과 pKa<sub>2</sub>의 평균값에 해당한다.

표 3은 여러 종류 산화물의 PZC 측정된 값이며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 PZC 값은 각각 8.5/8.7, 7.8/7.3, 6.5/6.8로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 PZC 값이 가장 큰 것으로 조사되었다.

표 3. 여러 종류 산화물의 PZC

	pH <sub>PZC</sub>	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>		pH <sub>PZC</sub>	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.1			δ-MnO <sub>2</sub>	2.8		
α-Al(OH) <sub>3</sub>	5.0			β-MnO <sub>2</sub>	7.2		
γ-AlOOH	8.2			SiO <sub>2</sub>	2.0		
CuO	9.5			ZrSiO <sub>4</sub>	5		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.5/6.8	5.63		Feldspars	2-2.4		
α-FeOOH	7.8/7.3	6.03		Kaolinite	4.6		
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.5/8.7	7.47	8.8/9.8	Montmorillonite	2.5		
Fe(OH) <sub>3(am)</sub>	8.5	7.2/7.3		Albite	2.0		
MgO	12.4			Chrysotile	>10		
TiO <sub>2</sub>	6.25	4.92		ZnS	8.60	6.91	10.28
ZrO <sub>2</sub>	6.4	4.72		BeO	10.2	8.71	
Latex	8.0	6.45					

3. 실험방법

3.1 ETA 및 NH<sub>3</sub>용액에서 금속산화물의 용해 및 흡착특성 조사

ETA 2ppm 용액과 NH<sub>3</sub> 1.3ppm 용액, 그리고 두 용액에 NaCl 0.5ppm, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5ppm을 첨가한 혼합용액을 제조하였다. 밀봉용기에 제조한 용액 30ml와 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 0.6g씩 첨가하고, 향

온조에서(25~98℃) 교반하면서 6, 12, 18, 24, 30, 36 시간 후 시료를 채취하였다. 고온(260, 300℃)에서도 위에서 제조한 용액 1ℓ 에 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 각각 20g씩 첨가하여 고온·고압 반응기에 넣고 260℃ 또는 300℃ 까지 가열하여 6시간 동안 유지하며 평형시킨 뒤 시료를 채취하였다. 그리고 ETA, NH<sub>3</sub>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 는 이온 크로마토그래피, Fe, Ni, Cr의 금속 양이온은 원자흡광광도기로 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

그림 2는 75℃일 때 ETA 및 NH<sub>3</sub> 수용액에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용해도로, NH<sub>3</sub>일 때보다 ETA일 때 용해도가 높았고, 금속산화물의 용해도는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > NiO > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순으로 조사되었다.

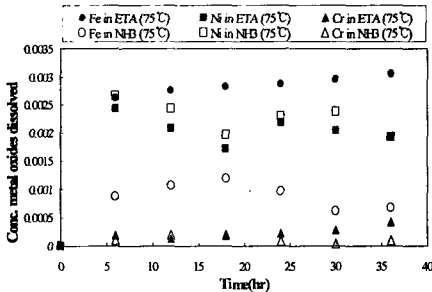


그림 2. 75℃에서 ETA 및 NH<sub>3</sub> 존재시 금속산화물의 용해

그림 3에서 온도가 98℃일 경우 NH<sub>3</sub> 용액의 농도가 ETA 용액의 농도보다 높게 검출되었는데, 이는 ETA에서 금속산화물의 흡착이 잘 일어나는 것을 보여준다. 금속산화물의 흡착은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > NiO > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순으로 조사되었다.

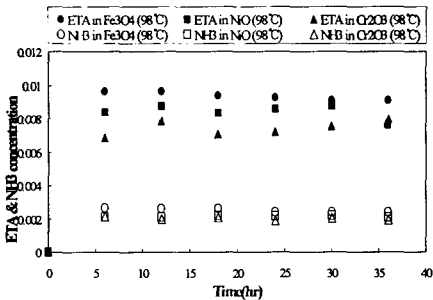


그림 3. 98℃에서 ETA 및 NH<sub>3</sub> 존재시 금속산화물의 흡착

5. 결론

ETA는 암모니아에 비교해서 pK<sub>a</sub>가 높아 염기성이

강하고, 비등점이 높아 상온에서 다루기 쉽다. 점도가 높아 공존 불순물의 확산이 작으며, 유전상수가 높아 이온쌍 물질의 해리를 증가시킨다. 쌍극자 모멘트가 높아 극성물질에 잘 결합하고, 확산속도가 낮아 확산 거리가 작다. 따라서 ETA 수용액인 경우 증기발생기 액상의 농도가 높고, 슬러지층에서 산화물에 결합이 잘 되고, NaCl과 같은 이온쌍 침전물의 형성을 억제하며, 불순물을 적게 포함할 것이다.

암모니아 및 ETA 농도를 1.3 ppm 및 2 ppm으로 유지할 경우 증기발생기 취출수에서 완충용량은 온도 및 pH를 증가하면 암모니아 및 ETA 수용액의 완충용량은 증가하나, 주어진 pH에서 ETA 수용액의 완충용량이 더 높아 틱새와 같은 유량 정체영역에서 pH가 높을 뿐만 아니라 pH 변화를 억제하므로 부식 발생률이 감소할 것이다.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 PZC는 각각 8.5/8.7, 7.8/7.3, 6.5/6.8로 PZC는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > FeOOH > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 순으로 조사되었다. 따라서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 일 때 침전이 많이 생길 것이다.

ETA 및 NH<sub>3</sub> 수용액에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용해도는 NH<sub>3</sub>일 때보다 ETA일 때 용해도가 높았고, 금속산화물의 용해도는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > NiO > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순으로 조사되었다.

ETA 및 NH<sub>3</sub> 수용액에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 흡착은 ETA 용액의 농도가 높게 검출되었는데, 이는 ETA에서 금속산화물의 흡착이 잘 일어나는 것을 나타낸다. 금속산화물의 흡착은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > NiO > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 순으로 조사되었다.

따라서 2차 계통수 pH 제어제로 ETA를 채택하면 ETA가 암모니아보다 증기발생기 슬러지의 철산화물에 더 흡착되어 더 많이 용해되어 퇴적된 슬러지 양을 감소시키므로, 슬러지에 흡착된 불순물의 양을 감소시켜 잠복 현상을 억제할 것이다. 또한 ETA에 의해 증기발생기에 슬러지 퇴적량이 작아지므로 철 농도가 감소하고, 불순물이 잠복될 슬러지가 작으므로 불순물 농도가 낮게 유지되며, 이러한 현상은 ETA에 채택에 따른 이온세기의 감소에 따라 복수기 탈염기 수지의 선택도가 증가하여 불순물의 제거율이 증대되는 것에 의해 더욱 낮아질 것이다.

참고문헌

[1] Baes, C. F., Jr., and Mesmer, R. E. (1976), *The Hydrolysis of cations*, Wiley, New York, pp. 229-237.