

기술 논문

蒸氣發生器의 用水處理 改善

原子力發電所 蒸氣發生器의 부식을 줄이기 위한 노력의 일환으로 2次系統 pH조절을 위해서 암모니아 대신 몰포린으로 대체하는 加壓輕水爐가 늘고 있다.

加壓輕水爐型 원자력발전소 2次系統 材質은 부식되어 연간 수천파운드의 腐蝕生成物을 방출하는데, 이것이 증기발생기 튜브 표면에 침적되고 튜브시트 위의 슬러지로 축적되며, 비등에 의해 농축되는 이 부위의 화학불순물이 부식현상을 加速化시킨다.

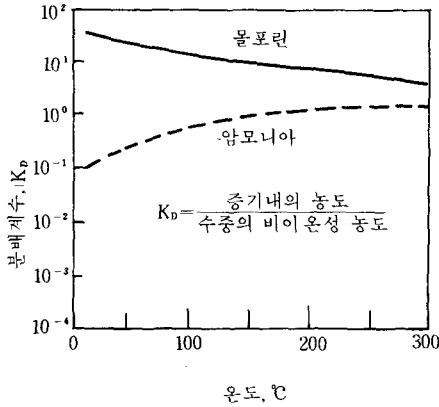
대부분의 발전소에서 腐蝕率을 허용치 이내로 낮추기 위해서 給水와 응축수의 pH증진용으로 암모니아와 하이드라진을 주입한다. 하이드라진은 부분적으로 용존산소 제어효과도 있고 이것이 분해될 경우 암모니아를 생성함으로써 암모니아의 추가 주입이 필요치 않게 된다.

일반적인 指針에 따르면, 給水の pH는 계통내의 재질에 구리합금이 없는 경우 9.3~9.6, 구리합금이 있는 경우 8.8~9.2범위내에서 유지하도록 되어 있다. 이러한 범위는 pH조절용으로 암모니아를 사용한 발전소 및 實驗室 資料에 주로 근거를 두고 있다. 또 다른 방안으로서 몇몇의 PWR발전소에서는 암모니아/하이드라진 방식 보다 더 낮은 수준으로 부식률을 줄여 보기 위해 몰포린을 사용해 왔다. 그 결과 부식 생성물의 이동이 감소하였으므로 몰포린의 사

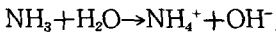
용은 더욱 확산되리라 예상된다.

이러한 代案을 찾는 주된 이유는 2相(氣相/液相)에서 증기 보다는 물에 더욱 친화력을 갖고 있는 첨가제를 얻자는데 있다. 이것은 K_D , 즉 기상과 액상(비이온성)에서의 첨가제 濃度比로 정의되는 “기상-액상 분배계수”를 줄임으로써 가능해진다. K_D 가 감소함에 따라 추출관, 가열기 관외측, 복수기와 같은 2相 지역의 액상에서는 더 많은 첨가제가 존재함을 유의할 필요가 있다. 즉, 이것이 액상의 pH를 높이고 부식률을 낮추게 하는 것이다. 몰포린의 분배계수는 암모니아 보다 매우 낮기 때문에 2相의 접촉표면에 존재하는 액상에 더 많이 있게 된다. 따라서 상당량의 부식생성물이 이러한 접촉표면으로 부터 방출되기 때문에 첨가제의 K_D 는 2차계통 부식제어에 중요한 역할을 하게 되는 것이다.

鹽基度도 또 다른 중요한 인자이다. 첨가제를 주입했을시 pH상승 여부는 액상내 첨가제의 이온화 상수인 K_B 에 달려있다. 암모니아를 예로 들면, 암모니아는 물과 다음과 같이 반응한다.



〈그림1〉첨가제의 분배계수는 2相지역에서 液相대 氣相의 친화력을 나타냄.

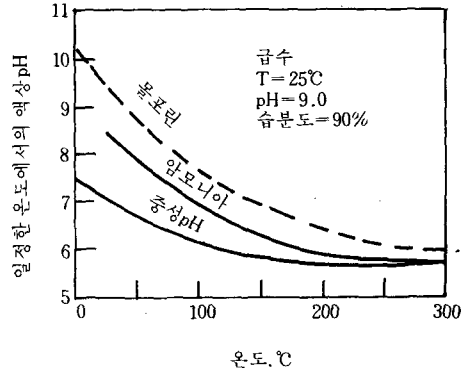


여기서 이 반응의 이온화 상수는

$K_B = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-] / [\text{NH}_3]$ 로 표시된다. (괄호는 화학적 농도)

암모니아는 200°C 이하에서 강염기나 200°C 이상에서는 그 반대이다. 200°C 이하에서의 몰포린의 낮은 K_B 때문에 원하는 pH를 맞추기 위해서는 몰포린의 농도가 더 높아야 한다. 그 결과 복수탈염설비에서 양이온교환수지를 사용시 pH조절 첨가제로서 몰포린을 사용하게 되면 약 3배 이상 빨리 소모된다. 이로 인하여 이온성 불순물에 대한 복수탈염설비의 이온교환용량이 낮아지며 이온유출의 가능성이 높아지게 된다. 따라서 복수탈염설비를 사용하고 있는 발전소는 부식생성물의 감소와 이온유출가능성의 증가 사이에 균형을 유지해야 할 필요성이 있다.

암모니아와 몰포린이 2相에서 pH에 미치는 상대적인 영향을 좀더 구체적으로 살펴보기 위해서 給水の pH가 25°C에서 9.0으로 유지될 때 90% 습분도를 가지고 있는 지역에서의 액상 필름을 생각해 보기로 하자. 그림 2에서 보는 바와 같이 몰포린 사용시의 평균 pH가 암모니아 사용때 보다 약 0.5단위 정도 높다. 그러므로 몰포린을 사용할 경우 鐵性分の 부식을 줄일



〈그림2〉몰포린은 추출관에서(습분도 90%) 암모니아보다 높은 표면필름 pH를 유지하여 철성분 재질의 부식억제에 탁월함.

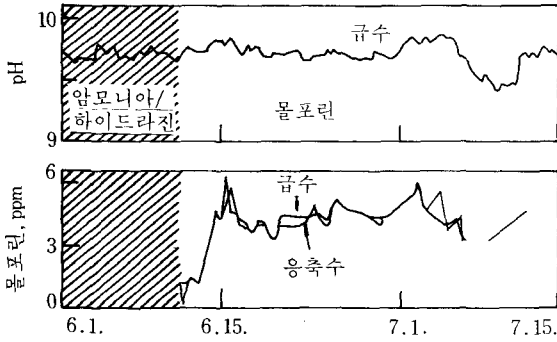
수 있으리라 예상된다.

PWR발전소 첨가제의 熱的安定性(Thermal Stability)도 또한 중요하다. 몰포린은 2차계통 온도에서는 어느 정도 분해된다. 이로 인해 아세트산(Acetic Acid)과 포믹산(Formic Acid)이 형성되어 또 다른 부식문제를 야기시킬 수도 있다.

腐蝕生成物 移動의 減少

부식생성물 이동에 관한 몰포린의 영향을 평가하기 위하여 EPRI와 전력회사가 지원한 연구가 점차적으로 암모니아에서 몰포린으로 전환하고 있는 미네소타주 Northern States 전력회사의 Prairie Island Unit 2, 상업운전 이래로 몰포린을 사용해 온 펜실바니아주 Duquesne Light社의 Beaver Valley Unit 1에서 수행되었다. 부식생성물은 필터와 양이온수지 침투막에 축적되었다. 全容量 140~430 l의 침투막 한달이 사용된후 현장 관계자에 의해 제거되어 NWT회사로 보내져 酸溶酸후 원자흡광분석을 하였다.

Prairie Island의 給水加熱器와 복수기 튜브재질은 304type의 스테인레스강이며, 再熱器는 탄소강이다. 몰포린 주입은 약 3주간의 암모니



〈그림3〉Prairie Island 2호기의 몰포린처리는 높은 부식을 감소를 나타냈지만, 급수 pH에는 거의 영향을 미치지 않았음.

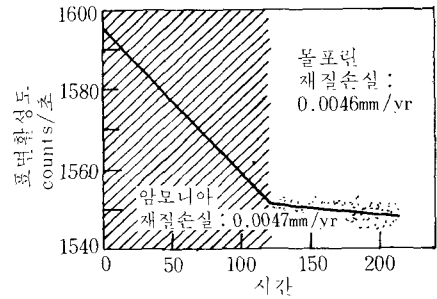
아/하이드라진 운전 기초자료를 수집한 후 6월11일에 시작되었다. 급수에서의 몰포린 농도는 연구기간 동안 점차적으로 4ppm까지 증가되어 그후 그 수준에서 유지되었고, 급수의 pH 9.4~9.8 (그림3) 에서 암모니아 농도는 약 2ppm이었다. 몰포린을 주입하여도 별다른 변화가 없었고 높은 pH를 유지할 수 있었는데, 이는 암모니아가 單相지역에서는 pH에 주된 요소임을 나타낸다.

表 1에서 보는 바와 같이 철이온 농도와 이동률은 몰포린으로 전환함에 따라 크게 떨어진 다. 또한 증기발생기 내에서 슬러지 증가량이 단지 약간만 줄어든 것으로 나타났는데, 이러한 감소는 별다른 의미를 갖지 않는 것으로 여

〈表1〉평균철농도와 이동률

	Concentration, ppb						Transport rate, g/hr	
	Ammonia control			Morpholine control			Ammonia control	Morpholine control
	F ¹	NF ¹	Total	F	NF	Total		
응축수	4.9	0.04	4.94	2.08	0.07	2.15	11.3	4.9
중간급수	9.28	0.06	9.34	2.93	0.04	2.97	21.2	6.8
급수	5.45	1.94	7.39	2.2	1.1	3.3	23.5	10.3
가열기 배출펌프	4.55	2.56	7.11	2.57	1.35	3.92	6.5	3.5
취출구	392	2	394	48	3	51	13.6	1.9
증기발생기 축적	-	-	-	-	-	-	9.6	8.4

¹F=여과가능 NF=여과불가능 ²급수-취출수제거



〈그림4〉커브의 경사도가 나타내는 바와 같이 EdF에서 수행한 연구에 의하면 추출물의 재질손실은 몰포린으로 전환시 90%정도 감소를 나타냄.

겨진다. 왜냐 하면, 암모니아 운전동안 취출수 제거율이 정상시보다 상당히 높았기 때문이다. 이것은 아마도 5월20일에 있었던 운전정지의 결과일 것이다.

Beaver Valley 1號機 발전소의 경우 복수기 및 저압·고압 가열기의 재질은 스테인레스강이고, 재열기는 90/10 구리·니켈합금으로 되어 있다. 이 발전소는 처음부터 몰포린 화학처리

〈表2〉PWR發電所철농도

Station	pH	Iron, ppb
MORPHOLINE CONTROL		
Beaver Valley 1	9.4	1.4
Prairie Island	9.5-9.6	2.2
AMMONIA CONTROL		
Plant A	8.8-9.2	10.8
Plant B	8.8-9.2	15
Plant C	9.2-9.5	10
	9.5-9.6	5.2
Plant D	9.2-9.5	11
	9.3-9.6	5.5
Plant E	8.8-9.2	10.9
Plant F	8.8-9.2	10.5
Plant G	8.8-9.2	23.4
Plant H	8.8-9.2	7.4
Plant I	8.8-9.2	8.8
Plant J	8.8-9.2	12.3
Plant K	8.8-9.2	13.3
Plant L	9.2-9.4	5.3

방법으로 운전해 온 경험을 갖고 있는 유일한 PWR발전소이다. 전체 철이온 농도는 1.4ppb로서 表 2에서 보는 바와 같이 다른 PWR발전소에 비해서 가장 낮다. 여기서 Beaver Valley 1 號機 발전소는 증기발생기 튜브시트 위에 슬러지 축적이 관찰되지 않은 유일한 발전소임을 주목할 필요가 있는데, 이것은 물포린 처리를 수행한 발전소 관계자의 공으로 여겨진다.

流量에 의한 부식에 대해서는 프랑스전력공사의 공동연구 결과가 있는데, 표면 활성화 기법을 사용하여 평원반형과 튜브형 시료로부터의 재질 손실을 관찰한 것이다. 25°C, pH9.3의 급수에서 유속이 111.5ft/sec(175°C, 습분률 96%)인 추출관의 재질 손실률은 첨가제를 암모니아에서 물포린으로 전환시 약 1/10로 줄었다(그림 4). 140~225°C, 10% 습분률에서 수행된 실험결과에 의하면 물포린 처리방법이 아주 양호한 것으로 나타났다(表3).

分解效果

그림 5에는 물포린이 Prairie Island발전소 2차계통 양이온 전도도에 미친 영향을 나타내었다. 가장 두드러진 것은 취출수의 양이온 전도도인데, 여기서 보면 물포린 분해(表4)에 따른 유기산의 형성으로 양이온 전도도 값이 0.14에서 0.25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로 증가하였다. 평형상태 후 측정된 취출수 양이온 전도도는 계산치와 매우 근사했는데, 이것은 주요한 음이온성 물질이 모두 검출되었음을 나타내고 있다. 비스

(表3)부식률비

온도°C	암 모 니 아 처 리 pH 비			
	8.8	9.2	9.5	9.7
140	24	10	4.3	2.1
185	11	6	2.8	1.3
205	7	4	2.3	1.1
225	5	3	2.1	1.0

1. 25°C pH=9.2 물포린처리에서 부식률 비교

2. 습분도 10%

(表4)Prairie Island 2號機 취출수에서의 유기산 농도

Date*	Time	물포린농도	유기산농도ppb		양이온전도도 $\mu\text{S}/\text{cm}$
		ppm	Acetate	Formate	
6/11/86	0800	0	3.1	5.2	0.108
6/12/86	1300	1.7	3.4	14.0	0.160
6/13/86	0730	1.8	8.1	11.2	0.181
6/14/86	1030	4.1	20.1	9.9	0.218
6/16/86	0800	4.5	14.7	10.1	0.251

* 물포린 주입 시작전

(表5)계통수TOC농도*

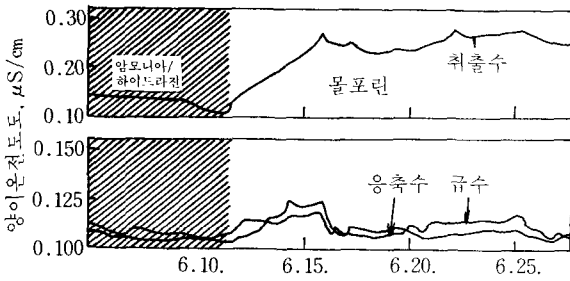
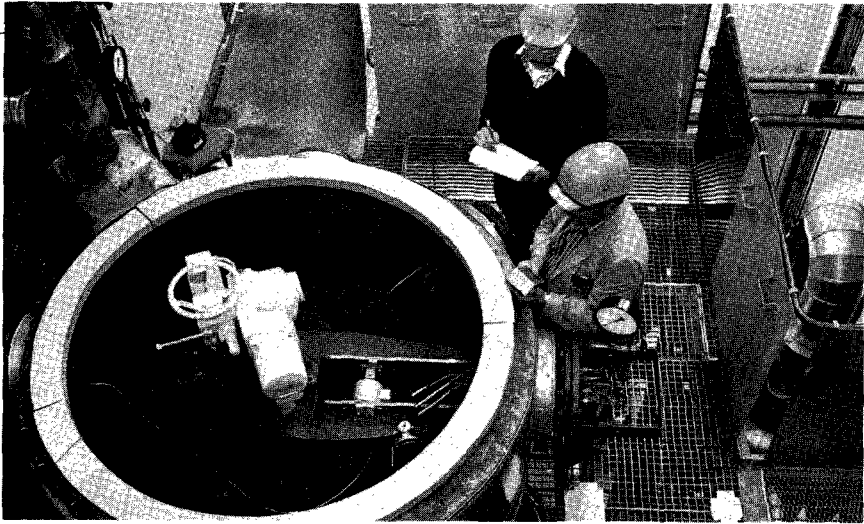
시료지점	암모니아처리		물포린처리	
	6-8	6-9	6-15	6-16
응축수펌프출구	17	14	123	146
24A, 24B 가열기입구	13	10	131	146
가열기배출펌프출구	10	12	112	119
최종급수	15	14	123	143
SG-21 취출수	21	24	89	121
SG-22 취출수	18	21	92	112
취출수 탈염기	17	14	53	61

* 시료는 양이온수지칼럼의 하단에서 채취

한 현상이 Beaver Valley 1號機 발전소에서도 관찰되었다.

물포린 분해의 결과로서 總有機炭素(TOC)의 값도 크게 증가했다(表5). 신빙성있는 TOC 자료를 얻기 위해 대부분의 시료를 시료채취지점으로 부터 테프론 튜브를 이용하여 산화전리함까지 직접 연결되도록 하였다. 레진칼럼을 통과하는 비이온성 물질과 부분적으로 이온화된 유기산이 TOC측정치에 영향을 미치기 때문에 H⁺형 양이온 수지를 사용하여 물포린으로부터 오는 영향을 제거하였다.

양이온 전도도 계산치와 측정치가 거의 일치하고 있는 주된 원인은 유기산 때문으로 판명되었지만, 측정된 TOC값과 아세테이트/포메이트 농도로 부터 계산한 TOC값을 비교해 보면 컬럼의 下端에서 측정된 TOC값의 10% 미만이 아세테이트 및 포메이트에 기인하는 것을 알 수 있다(表6). 따라서 물포린이 분해되면



〈그림5〉물포린분해에 따른 유기산의 생성은 Prairie Island 2호기에 2차계통 전도도 상승을 나타냄.

〈表6〉계산치와 비교한 유기탄소농도¹

일자	급수 물포린 ppm	TOC농도, ppb			
		응축수 실제	계산치 ²	SG-22 취출수 실제	계산치 ²
6 / 11 / 86	0	15	2	23	4
6 / 12 / 86	1.5	41	8	37	6
6 / 13 / 68	1.5-2	73	2	66	7
6 / 14 / 86	3-4	101	2	77	9
6 / 15 / 86	4-5	146	2	112	8

1. 양이온수지컬럼의 하단농도
2. 포메이트와 아세테이트농도에 근거

양이온 전도도에 영향을 미치지 않거나, 상온에서 크게 이온화 되지 않는 다른 유기산을 다량으로 생성한다.

어떻게 할 것인가

Prairie Island 2號機의 腐蝕生成物 이동에

관한 자료와, Beaver Valley와 프랑스전력공사의 결과를 종합하여 분석해 보면 물포린을 사용했을시 암모니아를 사용한 것 보다 PWR 2차계통의 국부부식과 부식생성물 이동률이 낮아졌음을 알 수 있다. 또한 슬러지 축적 증가율이 줄어들면 불순물의 농축에 의한 증기발생기의 국부지역 부식 가능성도 감소할 것으로 예상된다.

부정적인 측면으로는 물포린 분해는 포메이트, 아세테이트, 기타 유기산 농도를 증가시키는 것이다. 물론 Beaver Valley에서 물포린을 9년간 계속 사용했어도 계통에 심각한 영향을 미치지 않는 것으로 나타났지만, 잠재적인 영향들에 대해서는 계속 연구검토중에 있다. 또한 이러한 유기산에 의한 양이온 전도도의 상승도 바람직하지 못하다. 그러나 계산에 의하면 일단 유기산의 농도가 결정되면 양이온 전도도는 염소이온이나 황산염과 같은 부식 공격성 음이온의 존재를 평가하는데 사용할 수 있다고 한다.

총괄적으로 말하면 2次系統을 물포린으로 처리하는 추세는 계속 늘어날 전망이며, 특히 심상(深床)복수탈염설비가 없는 발전소에서 더욱 그러할 것이다. 심상복수탈염설비를 가진 발전소의 물포린 적용은 양이온수지의 빠른 포화문제, 이온성 불순물의 누출 정도 상승 가능성 때문에 좀 더 연구가 되어야 할 것이다.