

발전성능 향상을 위한 에너지 효율 연구

이재근⁺, 문전수^{*}

*한전전력연구원 녹색성장연구소

Research of Energy Efficiency for Power Plant Performance Improvement

JAEKEUN LEE⁺, JEONSOO MOON^{*}

**Green Growth Lab., Korea Electric Power Research Institute, 65 Munji-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-760, Korea*

ABSTRACT

The heat transfer performance improvement in closed cooling water system of an electric power generation can be achieved by a corrosion control using corrosion inhibitors. The effect of trisodium phosphate and sodium nitrite upon carbon steel at various Cl^{-1} ion containing water concentrations was examined by an integrated corrosion monitoring system. Nitrite was found to be the most effective inhibitor among tested inhibitors for carbon steel. The inhibiting process is considered as adsorption of nitrite ions in oxide layer which form a passive film on the carbon steel surface.

KEY WORDS : Closed recirculating(밀폐식 재순환형), Cooling system(냉각계통), Corrosion(부식), Inhibitor(부식억제제), Phosphate(인산염) Nitrite(아질산염)

Nomenclature

W : mass loss, mg/cm^2
D : density, g/cm^3
A : area, inch^2
T : time, hr
Cr : corrosion rate, mpy
R : resistance, milliohms
i : current, milliamperes
E : voltage, millivolts

1. 서 론

에너지 효율은 적은 에너지를 사용하여 필요한 수준의 에너지를 공급하는 것을 뜻한다. 이러한 에너지 효율 향상은 공해, 지구기후변화, 에너지 수급 안정, 화석에너지 고갈 등으로 발생하는 문제들에 접근하여 해결책을 모색하는데 필수적인 한가지 방법으로 이해될 수 있다. 따라서 에너지 생산증가 대신 에너지 효율을 향상시키는 기술이 앞으로 직면할 에너지 위기에 대처하는 적극적인 방법임에 틀림없다. 대표적인 에너지 공급원인 발전소에서도 성능향상을 위한 에너지 효율 증대 방안을 개발하

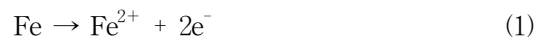
⁺Corresponding author : jaeklee@kepri.re.kr

[접수일 : 2010.5.29 수정일 : 2010.6.24 게재확정일 : 2010.6.25]

고자 많은 노력을 경주하고 있다. 이러한 목적 달성을 위해서는 에너지 공급원인 발전소, 에너지 소비자인 산업체 및 주거지 등의 설계보완 및 효과적인 에너지 운영조건을 필요로 한다. 발전소 전열관 표면에 발생하는 부식생성물은 전열관의 열전달 효율을 감소시켜 심한 경우에는 발전 출력의 80%까지 감소되는 경우가 발생하기도 한다¹⁾. 발전효율은 연소로 발생한 열의 효과적인 열교환기 열전달성능과 밀접한 관계가 있다. 열교환기 성능은 전열 표면적에 스케일 형성이나 부식에 의한 표면변화에 의해 저하된다. 금속표면 오염이 발생할 때, 금속표면에 열저항이 증가하고 열교환기는 설계치 이하의 에너지전달 능력을 갖게 된다. 이러한 열교환기 성능평가를 위해 일정기간 운영된 열교환기와 표면이 깨끗한 열교환기 성능을 비교하는 수단인 스케일 열저항계수 R_{sc} 를 깨끗한 열교환기 열전달총괄계수 U_0 와 오염된 열교환기 열전달총괄계수 U_f 의 관계식으로 결정한다²⁾. 충분한 수처리 과정을 거치지 않은 열교환기 시스템의 오염은 기계적 혹은 화학적으로 완전한 세정작업을 하여야 한다. 이때 사용하는 청결제는 유기인산염, 고분자인산염, 합성세제, 분산제 등이 사용된다. 이러한 세정작업 후에 금속표면이 쉽게 부식 환경에 노출되므로 부식방지를 위한 조치가 수반되어야 한다³⁾. 부식은 금속재료와 밀접한 관련이 있다. 부식 방지를 위해 가장 효과적인 방법은 장치 설계시 부식영향 인자의 확인 뿐 아니라, 적합한 재료선정을 고려하는 것이다. 장치 재료설계가 부적절한 경우 고가의 방식용 합금이 요구되기도 한다. 스테인레스강은 12.0%이상의 크롬이 포함된 철합금으로 ferritic, austenitic, duplex, martensitic, precipitation hardening으로 분류된다. Ferritic 스테인레스강은 열교환기용 얇은 두께의 튜브에 대표적으로 사용된다. 화력발전소 보일러 튜브와 원자력발전소의 증기발생기 튜브에 사용되며 염화물 응력분열부식(chloride stress corrosion cracking)에 강한 장점을 갖는다. 스테인레스강이 고가인 이유로 발전소 냉각시스템의 열교환기 재료로 탄소강이 보편적으로 사용된다. 탄소강은 탄소 성분이 0.05%에서 1%정도의 철합금이다. 이러한

탄소강은 비교적 저렴하고, 쉽게 탄소량을 변경시켜 폭넓은 범위의 내구성과 강도를 얻을 수 있는 장점 때문에 열교환기 재료로 흔히 사용한다⁴⁾. 탄소강은 스테인레스 스틸과 달리 부식방지를 위한 수질관리를 필요로 한다. 실제로 냉각시스템은 여러 종류의 부식과 고장이 발생한다. 이러한 문제는 냉각시스템 설계, 온도, 유체흐름, 수처리, 합금조성, 운전과 연관되어 있다. 냉각시스템은 개방형과 밀폐형, 유체흐름은 일과식(once-through)과 재순환형(recirculating)으로 분류된다. 대표적인 3가지 냉각시스템은 일과식 재순환형, 증발이 없는 밀폐식 재순환형, 증발이 발생하여 보충수를 필요로 하는 개방 재순환형이 있다⁵⁾. 소형발전방식의 국내 내연발전기의 냉각시스템은 주로 밀폐식 재순환형이 운영되고 있어 부식방지를 위해 각별한 수질관리가 요구된다.

부식은 환경과 화학적 전기화학적 반응으로 금속과괴로 정의된다. 부식은 금속이 용해되는 음극에서 발생하며, 환원반응이 발생하는 양극과는 일정한 거리를 두게 된다. 양극간에 전위차가 발생하여 전류가 양극에서 음극으로 흐르게 된다. 금속내에서 음극에서 양극으로의 전자흐름이 발생하는 것이다. 스틸에서의 전형적인 음극산화반응은 다음과 같다.

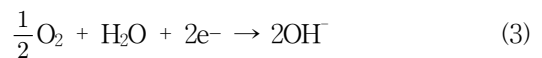


이 반응 후 추가적인 반응은 다음과 같다.



위의 제1철은 산소와 물과 결합하여 제2철인 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 을 생성한다. 제2철이 탈수되면 흔히 철의 녹이라 불리는 Fe_2O_3 가 된다.

냉각시스템에서 1차적인 양극반응은 다음과 같다.



과산화수소 생성은 양극의 국부 pH증가를 초래하는데, 수중의 pH를 1-2 pH unit 상승시킨다. 용

해된 산소는 확산에 의해 금속표면에 도달하고, 산소 환원반응이 부식속도를 지배한다. 또 다른 양극 반응은 다음과 같다.



중성이나 중성이상의 pH에서 양성자 농도가 매우 낮으므로 위 반응의 총괄 부식율에 대한 영향은 크지 않다. 그러나 pH가 감소할수록 영향이 증가하여 pH4에 도달하면 양극에서 주반응이 된다³⁾.

부식율을 줄이기 위해 부식억제제가 사용된다. 부식억제제는 부식표면과 용액에 의해 보호막을 형성한다. 부식억제제는 가역적이며 방식표면막을 유지하기 위해서 최소한의 농도로 공급되어야 한다. 제2철염, 질산염 같은 산화이온은 비활성 합금의 부동상태를 일으킨다. 일과식 냉각시스템에 공급하는 갈슘은 표면보호막 형성을 촉진한다. 약염기인 암모니아와 아민화합물은 산성인 보일러수를 중화시켜 부식을 저하시킨다. 이러한 부식억제제 효과도 용액부식도, 농도, 온도 증가에 따라 경감된다. pH, 온도 등 사용조건도 부식억제제에 따라 달라진다. 어떤 금속의 방식제가 다른 금속에는 부식작용을 하는 경우도 있다⁴⁾.

부식율 측정은 금속시편 무게감량, 전기적 측정, 시험용 열교환기에 의한 방법을 들 수 있다. 부식율은 mils penetration per year(MPY) 단위로 사용하며 계산식은 다음과 같다.

$$MPY = \frac{543 W}{DAT}$$

여기서 W는 무게감량(mg/cm²)이고, D는 밀도(g/cm³), A는 면적(inch²), T는 경과시간(hr)이다.

본 연구에서 디젤발전의 밀폐식 재순환형 냉각시스템에서 발전효율 저하, 설비수명 단축, 운전정지의 원인인 부식감소를 위해 냉각시스템 성분인 탄소강의 주변 환경에 따른 부식특성을 분석하여 방식과 발전성능 향상이 가능한 냉각시스템 운영조건을 확립하는 데 목적이 있다.

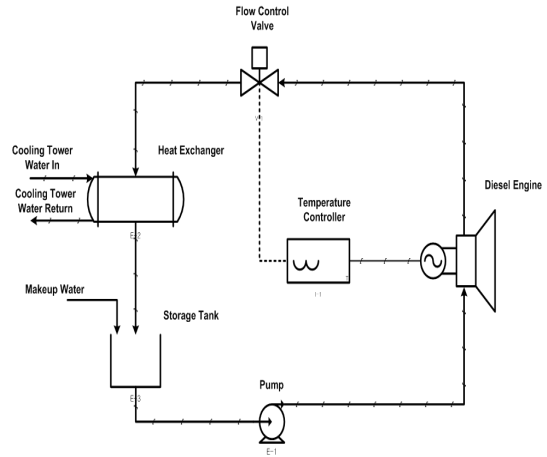


Fig. 1 Schematic diagram of typical closed cooling system.

2. 실 험

2.1 밀폐식 재순환형 냉각 시스템

밀폐형 재순환형 냉각시스템은 초기 엔진설계 냉각시스템에서 시작되었다. 밀폐형 시스템에서 용수가 밀폐 사이클에서 순환하며 대기와 접촉없이 냉각과 가열이 번갈아 일어난다. 밀폐형 시스템 내에서 물에 흡수된 열은 통상적으로 물을 유체로 사용하는 열교환기에 의해 개방형 시스템의 재순환수로 전달된다. 밀폐식 재순환형 냉각 시스템³⁾은 Fig. 1과 같이 디젤엔진, 유량조절 밸브, 열교환기, 보충수 저장조, 펌프로 구성된다. 밀폐식은 열이 발생하는 장치의 온도조절이 용이하고 소량의 보충수가 요구되므로 용수에서 발생하는 잠재적인 문제들을 비교적 쉽게 다룰 수 있다는 장점이 있다. 용수의 증발이 거의 없기 때문에 고순수가 사용되어 결과적으로 스케일 침적문제가 적게 발생한다. 고순수의 사용은 실린더의 균열, 헤드의 분쇄, 열교환기 오염등 기계적 고장 위험성을 최소화한다. 또한 조류 같은 생물학적 오염도 비교적 적게 발생한다. 냉각수 순환 배관과 디젤엔진 재킷재료로 탄소강이 주로 사용되고 있다.

2.2 탄소강 부식측정 장치

탄소강의 부식측정은 rohrback cosasco systems



Fig. 2 Modular electrode probe bottle assembly.

(RCS) 사의 model RCS-1 부식측정기(corrater)를 사용하였다. 전기화학 산화반응인 부식율은 금속조성, 균질도, 입상구조, 표면처리, 산화물, 용액온도, pH, 용존산소 및 용존기체, 유속, 용액의 화학조성 및 물리적 특성 등 다양한 환경에 영향을 받는다.

RCS-1 corrater는 금속 성분과 용액간의 접촉면에서 전기저항을 측정하는 방식으로 부식율을 계산하는 분극저항법을 사용한다. 부식율 측정을 위해 금속재료의 탐사침을 용액과 접촉시켜 측정한다. 분극저항은 접촉면 측정저항으로서 부식율의 역함수이다. 즉

$$R = \frac{E}{i} \text{ 이므로}$$

부식율은 다음 식으로 표기된다.

$$C(\text{mpy}) = \frac{2,280}{R(\text{ohms})} \quad (5)$$

여기서 사용된 test element: 5cm^2

Corrater 전극인 탐사침은 자동 부식시편(automatic coupon)인 2개의 시편간의 저항변화를 측정하여 시편의 금속손실을 결정한다. 연구에 사용한 부식시편은 RCS 사의 탄소강 전극 Part no: 060814-K03005이다. Fig. 2는 1쌍의 전극이 장착된 부식 센서 모듈과 500ml 용액 용기를 조립한 사진이다. 전극센서가 장착된 모듈용기는 Renggli사 Salvis lab 전기오븐에 넣어 부식반응 온도를 조절한다. 용액용기

내 부식전극은 케이블로 탐사침 인터페이스 모듈과 연결되어 통합 부식감시 시스템인 RCS-1에 전기신호를 보내어 금속시편의 부식율이 실시간으로 측정된다.

2.3 부식실험용 용액

본 실험은 냉각용수와 같은 조건의 염소이온농도를 탄산칼슘 당량농도로 단위 환산한 50ppm as CaCO_3 equivalents³⁾ 용액으로 제조하기 위해 Junsei의 NaCl 시약을 사용하였다. 매 실험 균질한 용액을 공급하기 위해 1000ppm as $\text{CaCO}_3(\text{NaCl})$ 저장용액을 미리 제조하여 사용하였다. 부식억제제는 Aldrich사 아질산나트륨 sodium nitrite(NaNO_2) 시약과 Kanto Chemical사 인산나트륨 trisodium phosphate($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 시약을 사용하였다. 용액 pH는 0.1 N $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 중화용액을 제조한 후, metrohm의 751 GPD titrino로 pH를 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄소강의 부식억제제 효과

부식은 음극, 양극, 전해질, 금속경로의 4가지 기본 요소를 필요로 한다. 본 실험에서는 밀폐식 재순환형 냉각시스템 부식에 가장 영향을 주는 요인을 파악하고 부식을 최대한 억제할 수 있는 방법을 발견하기 위해 다양한 조건에서 부식실험을 수행하였다.

냉각수 수질분석으로 발전소 공급수의 부식성을 예측하는 대표적인 방법은 탄산과 염에 기초를 두고 있다. 칼슘이온과 중탄산이온을 포함한 물이 가열되면 수중에 녹아있는 탄산칼슘이 금속표면에 결정화되어 부착된다. 이와 같은 스케일 발생조건에서는 스케일피막으로 부식이 감소하고, 스케일 세정이 된 조건에서는 부식이 증가한다. 잘 알려진 판단지표가 langelier saturation index(LSI)이다. 수중에 존재하는 대표적인 부식성 이온은 염소이온과 황산이온을 들 수 있다. Fig. 3은 냉각수 염도에 따른 탄소강 부식율 변화를 보여준다. 부식실험은 pH 8, 75°C 조건에서 염소 음이온(Cl^-)를 CaCO_3 당량

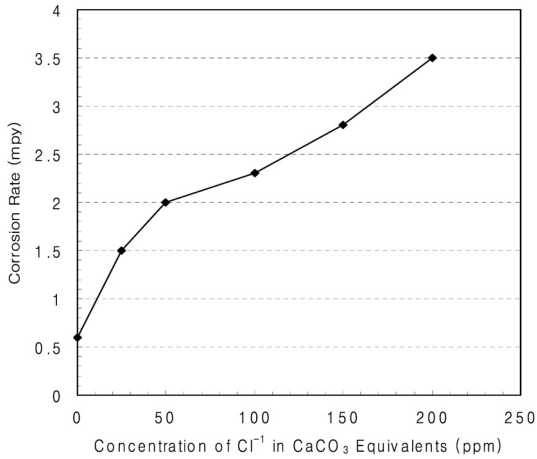


Fig. 3 Carbon steel corrosion rate vs. Cl⁻ concentration in NaCl solution at 75°C.

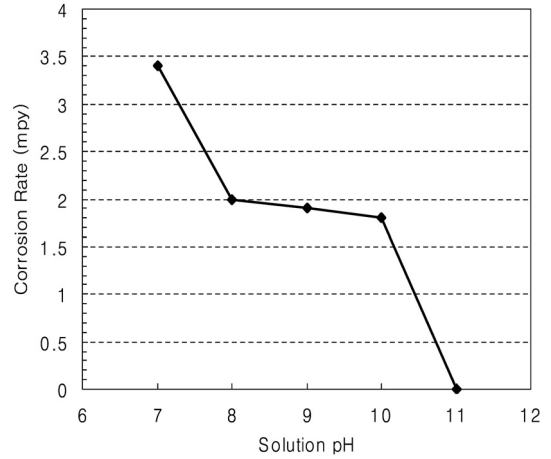


Fig. 4 Carbon steel corrosion rate vs. pH of solution using Na₃PO₄·12H₂O as inhibitor in NaCl solution at 75°C.

환산농도 0-200ppm 범위에서 부식율을 측정하였다. 부식율은 농도증가에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보인다. 이는 부식율이 일반적으로 용액의 전도도가 증가할수록 증가하는 경향이 있기 때문이다. 그러나 NaCl염 부식임계농도인 3%이상을 초과하면 염농도가 용존산소량을 줄여 결과적으로 부식율이 감소하는 현상이 일어난다⁴⁾. 본 실험에 사용된 염농도는 NaCl 임계농도의 0.7%에 불과하므로 염농도 증가에 따른 부식율 증가는 전도도 증가에 따른 현상으로 보인다.

크롬산염은 과거 가장 많이 사용되던 음극 부식억제제이지만 자연에 미치는 독성으로 인해 친환경적인 부식억제제 사용으로 전환되고 있다. 현재 부식억제제로 음극 부식억제제 아질산염과 양극 부식억제제 인산염이 보편적으로 사용되고 있다. Fig. 4는 Cl⁻음이온 CaCO₃(calcium carbonate) 당량 환산농도 50ppm, 75°C에서 pH변화에 따른 탄소강 부식율 실험결과이다. 부식억제제로서의 인산염의 효과를 평가하기 위해 인산나트륨 trisodium phosphate (Na₃PO₄·12H₂O)를 사용하여 용액 pH를 변화시켰다. 실험 결과 부식율은 pH 증가에 따라 감소하는 경향을 보인다. pH 7에서 3.4mpy이던 부식율이 pH 11에서 0mpy까지 감소했다. 부식율은 pH증가에 따라 꾸준히 감소하다가 pH 11에서는 부식이 중지한

다. pH 8과 pH 10 범위에서는 견고하지 않은 다공성 산화철이 표면에 부착되어 부착산화물 하부의 pH를 일정하게 유지하는 역할을 하므로 부식율이 거의 같은 수준을 유지하는 것으로 보인다. 이 pH 범위에서는 부착산화물을 통과하는 용존산소의 일정한 확산이 부식율을 좌우한다.

Fig. 5는 Cl⁻ 음이온 CaCO₃(calcium carbonate) 당량 환산농도 50ppm, 75°C에서 부식억제제 아질산염 효과를 파악하기 위해 아질산나트륨 sodium

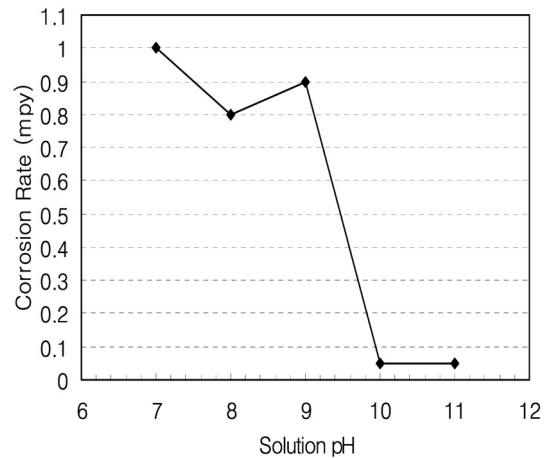


Fig. 5 Carbon steel corrosion rate vs. pH of solution using 100ppm NaNO₂ as inhibitor in NaCl solution at 75°C.

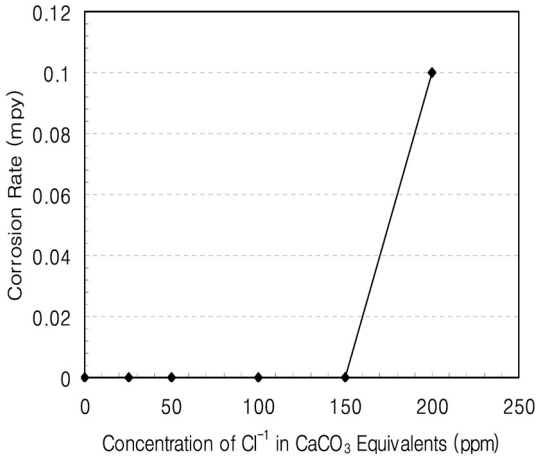


Fig. 6 Carbon steel corrosion rate vs. pH of solution using 100ppm NaNO₂ as inhibitor in NaCl solution at 75°C.

nitrite(NaNO₂) 용액을 100ppm을 사용하여 pH변화에 따른 탄소강 부식율 실험결과이다. 이때에도 pH 조절은 인산나트륨 trisodium phosphate(Na₃PO₄·12H₂O)를 사용하였다. pH 7에서부터 부식율이 1mpy로 현저히 떨어진 후 pH 10에서는 0.05mpy에 도달한다. 이러한 부식율 저하는 인산염과 아질산염의 복합적인 부식억제효과로 이해된다. pH 10 이하에서 급격한 부식율의 저하는 금속표면에 얇은 비활성 철산화물막이 생성되기 때문에 나타나는 현상으로 이해된다⁶⁾. 용액과 접촉하는 금속표면은 양성 전하를 띄어 전자를 필요로 하므로, 이때 부식억제제의 양이온에 집중되어 있는 고밀도의 전자가 금속표면에 흡착되어 보호막을 형성하게 된다. NaNO₃의 경우 산소원자와 함께 질소원자에도 고밀도 전자가 배치하므로 흡착반응의 중심장소가 된다. 마찬가지로 Na₃PO₄의 경우에도 인원자와 산소원자에 배치된 고밀도 전자로 인해 반응의 중심지가 되어 보호막이 형성된다⁷⁾.

Fig. 6은 75°C, pH 8의 Cl⁻ 음이온 용액에서 부식억제제 아질산나트륨의 방식제로서의 단독효과를 파악하기 위해 sodium nitrite(NaNO₂) 용액 농도를 200ppm으로 높이고, CaCO₃(calcium carbonate) 당량 환산농도를 변화시키며 탄소강 부식율을 측정 한 결과이다. Cl⁻ 음이온 용액중에 200ppm 아

Table 1 Acceptable corrosion rates of steel piping for closed loop cooling system⁹⁾

MPY	Rating
< 0.2	excellent
0.2 - 0.5	good
0.5 - 1.0	fair
1.0 - 1.5	poor

질산나트륨을 첨가한 경우, 앞에서의 경우와는 현저한 차이를 보여준다. 비교적 낮은 pH인 pH 8의 경우이지만 Cl⁻ 음이온 농도가 환산농도로 150ppm까지 전혀 부식이 일어나지 않았음이 발견되었다. 실험결과와 같이 부식억제제로 인산나트륨을 함께 사용하지 않아도 아질산나트륨 자체만으로도 훌륭한 부식억제효과가 비교적 낮은 pH 8에서 가능함을 보여준다. 부식율의 감소는 아질산염(nitrite)이 금속표면에 산화보호막을 형성하는 역할을 하는데 이러한 산화막은 Fe₃O₄과 γFe₂O₃로 구성된다. 아질산염에 의한 제1철 이온의 제2철 이온으로의 산화반응은 비용해성의 안전한 제2수산화철을 생성한다. 이러한 비용해성 산화물은 pH 4에서도 안정하다고 보고되고 있다⁸⁾. Fig. 6 결과는 미국 EPRI의 밀폐식 재순환형 냉각시스템의 금속배관 지침인 Table 1의 최우수 수준인 MPY <0.2을 만족한다. 따라서 2가지 부식억제제 중에서 아질산나트륨이 Cl⁻ 음이온 용액에서 탄소강에 대해 더욱 우수한 부식억제 역할을 하며 이를 사용하면 탄소강 부식이 거의 없는 수준까지 관리가 용이함을 보여준다.

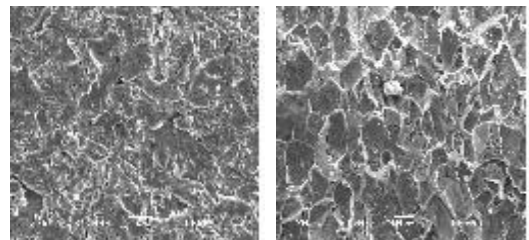


Fig. 7 Comparison of surface images of new and used carbon steel electrode in Cl⁻ ion solution by scanning electron microscopy.

Fig. 7은 Cl^{-1} 음이온 $CaCO_3$ equivalents 환산 농도 100ppm 용액 75°C에서 인산나트륨을 사용하여 pH를 8로 유지한 상태에서 120 시간 부식 실험하고, 실험 전후의 탄소강 전극 표면을 500배로 확대한 전자현미경 사진이다. 부식실험 전 전극표면은 금속입자표면이 날카롭고 경계가 불분명하게 보이는 반면, 부식실험 후 전극입자표면은 입자조각이 더 넓어진 모습으로 평평하고 부드러워 보이며 입자경계도 더욱 뚜렷하게 보이는데 이것은 입계의 부식에 의해 입자경계(입계)가 뚜렷해 보인다.

4. 결 론

발전소 에너지 효율을 향상시키기 위해 밀폐형 재순환형 탄소강 냉각시스템의 효과적 운영조건은 다음과 같다.

- 1) 냉각수내 Cl^{-1} 음이온 농도증가는 용액의 전도도를 촉진하여 부식이 증가하므로, 탄소강 부식억제를 위해 냉각수 전처리시설을 이용하여 Cl^{-1} 음이온 농도를 최소화 하여야 한다.
- 2) 탄소강 부식억제제로 인산염만 사용할 경우, EPRI 수질관리 지침을 만족하기 위해선 pH 11가 필요하므로 발전소에 적용하기에 부적절하다.
- 3) 탄소강 부식억제제로 인산염과 아질산염을 조합하여 사용할 경우 인산염 단독 사용 보다 우수한 부식억제 효과가 있다.
- 4) 아질산염 단독사용으로도 탄소강 부식을 완전히 배제할 수 있는 부식억제력을 본 연구를 통해 확인되었으며, 냉각시스템에 적용할 수 있는 가장 손쉬운 부식억제 방식으로 기대된다.

후 기

본 과제는 한국수력원자력(주) 협약과제로 수행되었으며, 원만한 과제 수행을 위해 협조하여 주신 한수원 연구 관계자 여러분께 감사합니다.

참 고 문 헌

- 1) 맹완영, “원자력 수화학 편람”, 동화기술, 2009, p. 268.
- 2) J. R. Welty, C. E. Wicks, and R. E. Wilson, “Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer”, John Wileys & Sons, New York, 1984, pp. 401-425.
- 3) A. M. Agree, et al., “Betz Handbook of Industrial Water Conditioning”, Betz, Trevose, PA, 1991, pp. 231-368.
- 4) D. A. Jones, “Principles and Prevention of Corrosion”, Prentice Hall, New Jersey, 1996, pp. 513-515.
- 5) H. M. Herro, et al., “The Nalco Guide to Cooling Water System Failure Analysis”, McGraw-Hill, New York, 1993, pp. 1-7.
- 6) E. W. Flick, “Corrosion Inhibitors”, Noyes, New Jersey, 1987, pp. 503-510.
- 7) R. Mehra, et al., “Inhibition of Corrosion of Cast Iron by Nitrite”, Chem. Eng. Comm., Vol 191, 2004, pp. 1502-1524.
- 8) V. A. Kumari, et al., “Sodium Molibdate for the Effective Protection of Steel”, Corrosion Prevention & Control, 2001, pp. 83-96.
- 9) R. J. Edwards, et al., “Service Water System Corrosion and Deposition Sourcebook”, Puckorius & Associates, Evergreen, CO, 1993, pp. 9.1-9.3.