

증기발생기 열성능에 미치는 분산제 첨가효과

이재근[†], 문전수*, 윤석원*, 맹원영**

*한전전력연구원 녹색성장연구소, **한국원자력연구원 원자력재료연구소

Dispersant Effect on Thermal Performance of SG

JAEKEUN LEE[†], JEONSOO MOON*, SEOKWON YOON*, WANYOUNG MAENG**

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

**Nuclear Materials Research Center, Korea Atomic Energy Research Institute, 1045 Daedeok-Daero,
Yuseong-Gu, Daejeon, 305-353, Korea

ABSTRACT

The corrosion on steam generator tubes of the secondary side of pressurized water reactor inhibits heat transfer. One of the most efficient techniques improving the heat transfer performance of a nuclear electric generation is a corrosion control. The environmental parameters mostly affecting corrosion are materials and chemical additives. It seems that no further corrosion occurs in steels with Polyacrylic acid polymer dispersant treatment. Polyacrylic acid forms a protective coating with uniform thickness on metal surface. Polyacrylic treatment appears to be the most convenient way to enhance the thermal performance by the thermal conductivity improvement in steam generators.

KEY WORDS : Steam generator(증기발생기), Heat transfer(열전달), Dispersant(분산제), Protective coating(보호막) Thermal performance(열성능)

Nomenclature

W : mass loss, mg
D : density, g/cm³
A : area, inch²
T : time, hr
Cr : corrosion rate, mpy
R : resistance, milliohms
i : current, milliamperes

E : voltage, millivolts

1. 서 론

원자력발전소 공급수를 통해 2차 계통으로 들어가는 부식생성물은 증기발생기와 이와 연계한 내부 표면에 부착하곤 한다. 이러한 침전물은 열전달을 방해하고, 튜브 받침을 차단하거나, 부식성 불순물이 축적될 수 있는 틈새를 형성하기도 한다. 적절한 조치를 취하지 않으면, 응력부식 균열과 튜브 파손으로 이어질 수 있다. 절연성 스케일의 형성뿐 아니

[†]Corresponding author : jaeklee@kepc.co.kr

[접수일 : 2011.6.30 수정일 : 2011.8.11 게재확정일 : 2011.8.22]

라 부식으로 인해 사용 중인 튜브를 제거할 경우 증기발생기 성능에 영향을 준다. 현재까지 증기발생기 내부 표면에 침전물 생성을 최소화하기 위한 방법으로 일반적으로 화학세정이나 고압세척이 사용된다. 이러한 방법들은 효과적이긴 하나, 비용부담이 크고 운전정지 기간연장 및 불완전한 세정 등의 모험을 감수해야 한다. 최근 이러한 방식을 보완할 목적으로 분산제 주입방식이 주목받고 있다. 이 방식은 증기발생기 표면에 부식생성물이 들어붙는 것을 방지하는 고분자 분산제를 온라인상에 투입하여 증기발생기 내부표면에 부식생성물의 침전의 최소화를 목적한다¹⁾.

분산제는 입자분리와 침전과 응집을 방지하기 위해 현탁액 특히 콜로이드에 투입하는 표면활성제나 비표면활성제이다. 이러한 분산제는 한 가지 또는 여러 가지 계면활성제로 구성된다. 상업용 보일러에 사용되는 고분자 분산제는 polyacrylate, polyacrylamide, polymethacrylate가 주로 사용되고 있다. 원자력발전소 2차계통에 사용 가능한 polyacrylate인 polyacrylic acid(PAA)는 acrylic acid가 단량체로써 분자식은 $(C_3H_4O_2)_n$ 으로 표시된다. 수용액 중에서 중성을 나타내며, PAA의 많은 결사슬이 양성자를 잃고 음전하를 띄게 된다²⁾.

분산제는 금속표면에 침전된 철산화물과 공급수로 투입되는 철산화물에 흡착하여 전기적 반발력을 발생시켜 물속에서 철산화물을 부유시키고, 이러한 부유물은 취출수로 배출함으로써 금속산화물 입자의 침전과 오염을 저감시킨다. 상기에 제시한 고분자 분산제들은 1960년대부터 화석보일러에서 분자무게가 10,000MW에서 20,000MW인 고분자들로 최고 40ppm의 농도까지 사용되어 왔다. 그러나 이러한 고분자들은 황과 다른 불순물이 포함된 중합반응 무기개시제를 사용하여 고분자를 합성하므로 이들 불순물로 인해 원자력발전소에는 사용이 불가능했다. 최근에 GE Betz에서 분자무게가 250,000MW인 PAA를 유기개시제를 사용하여 합성하는데 성공하였고, 유기개시제 사용으로 황과 염화물 등의 불순물이 없는 고순도 PAA의 사용으로, 까다로운 규제를 만족시켜야 하는 원자력 발전에도 적용이

가능해졌다. 이러한 고순도의 PAA는 원자력발전소 증기발생기에 기본적인 혜택을 줄 수 있다. 즉 튜브 부식을 줄이고, 튜브면에 생성된 두꺼운 침전층으로 인해 발생하는 증기발생기의 심한 열성능 손실을 감소시키며, 튜브내 유체흐름면적 감소로 발생하는 수압 불안정의 위험을 차단해준다³⁾.

일반적으로 부식은 물과 금속면의 전위차에 의해 발생하며, 전류는 전위가 낮은 부위에서 높은 부위로 흐른다. 부식은 전기화학적 반응이다. 금속 부식 반응에서 음극반응은 다음 식으로 표현된다.



양극 환원반응의 대표적인 예로 수소 발생반응과 산소환원반응을 들 수 있다. 용존산소의 환원은 공기 중에 노출되어 있는 중성 및 산성용액에서 주로 발생하는 데, 각각의 환원반응은 다음과 같이 표현된다⁴⁾.



부식을 측정법으로 금속시편 무게감소, 전기적 측정에 의한 방법 등이 있다. 부식율은 mils penetration per year(MPY) 표기하며 다음 식으로 계산된다⁵⁾.

$$MPY = \frac{543 W}{DAT} \quad (6)$$

여기서 W는 무게감소(mg)이고, D는 밀도(g/cm^3), A는 면적($inch^2$), T는 경과시간(hr)이다.

본 연구는 원자력발전소 증기발생기 성능을 개선하고 증기발생기 내부 튜브의 부식반응을 제어할 목적으로 주입하는 PAA 분산제가 원전 2차계통인 증기발생기 구성 재질에 대한 부식영향을 평가하여 증기발생기 수명연장과 열성능 향상을 도모하는 것

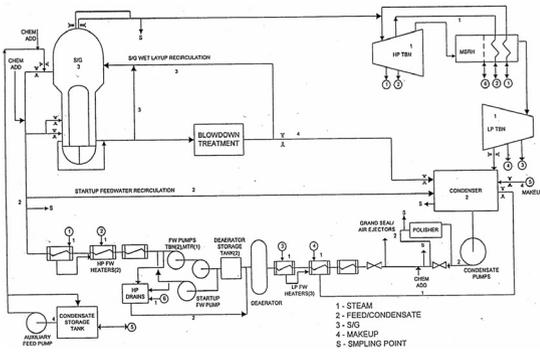


Fig. 1 Schematic diagram of secondary side of pressurized water reactor electric generator system

을 목적으로 한다.

2. 실 험

2.1 원자력발전 2차계통 시스템

2차 계통은 Fig. 1의 개략도와 같이 증기발생기에서 1차 측의 열에너지를 2차 측으로 전달받아 증기를 발생시키며, 발생한 증기는 터빈에서 운동에너지로 변환되고 복수기에서 등은 응축이 일어나게 된다. 응축된 물은 펌프와 가열기에서 가온, 가압되어 증기발생기로 되돌리는 순환계통을 구성하게 된다.

2.2 무게감소 재료 및 실험

무게감소 실험에 사용한 시편은 탄소강(SA106, SA516-70)과 Inconel(Alloy 600 HTMA)이었다. 탄소강 시편은 3.5cm × 1.27cm × 0.15cm 크기로 잘라 600, 800, 1200 SiC paper로 연마한 후 1μm 알루미늄아 Paste로 마무리 하였다. Alloy 600 HTMA 시편은 19.05mm OD × 1.09mm 두께의 튜브를 그대로 사용하였으며 800, 1200 SiC paper로 전처리 하였다. 연마한 시편은 아세톤에서 초음파 세척하여 건조한 후, 전자저울로 무게를 측정하였다.

시편과 시편홀더와의 갈바니 부식을 방지하기 위해 stainless steel wire에 열수축 테프론 튜브를 싸서 열처리한 후 시편걸이를 만들어 시편을 시편홀더에 장착하였다. 시험용액을 만들기 위해 100ppm

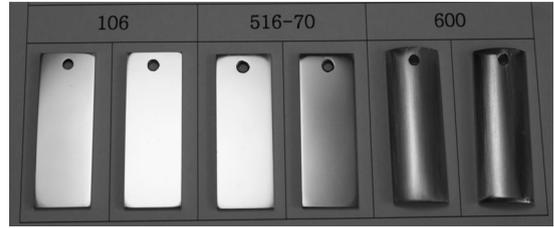


Fig. 2 Polished corrosion coupon of carbon steel and Inconel samples

PAA, 0.1 M ETA, 100ppm N₂H₄의 저장용액을 미리 준비하고, 이들 저장용액을 이용하여 용액 pH는 ETA로 pH 9.7~9.8을 조성하고, 100ppb PAA, 25 ppb N₂H₄, 용액을 제조하였다. 부식용액은 분산제인 PAA가 첨가된 수용액과 분산제가 없는 수용액으로 구분하여 2개의 고압반응기에 각각 주입한 후 순도 99.999% 질소를 2.5 liter/min의 속도로 3시간 탈기한 후 300℃까지 가열하였다. Fig. 2는 연마한 시편 사진이다.

시험기간은 2단계로 진행하였는데 1단계에선 3종류 시편을 사용하여 10일간 진행하여 시편재료에 따른 분산제 산화막 영향을 검토하고, 2단계에선 부식이 비교적 잘 일어나는 탄소강 SA106만을 사용하여 산화막이 형성되는 충분한 시간을 주기위해 30일로 연장하여 시험하였다. 시험기간이 끝난 시편은 2개의 고압반응기에서 시편홀더를 꺼내어 시편홀더 그대로 오븐에서 100℃로 24시간 건조하였다. 무게를 측정 후 시편의 무게를 1차 측정하였다. 1차 무게측정 후 시편을 아세톤을 사용하여 5분간 초음파세척 하여 비부착성 산화물을 제거하여 2차 측정하였다. 이때 부식반응에 참여한 산소무게만큼 무게가 증가하게 된다.

2.3 전기화학 실험 방법

본 실험은 원자력발전소 2차 계통 구조재에 대한 분산제 영향을 파악하기 위해 증기발생기 전열관 재료 Inconel600 HTMA 합금의 시편을 제작하였으며, 탄소강 시편의 표면적은 2.4cm²이고, 합금의 표면적은 11.5cm²이다. 수화학 조건은 ETA와 hydrazine을

Table 1 Change in specimen weight with/without PAA

Material	PAA (ppb)	Weight (g)			
		Virgin	Meas.1	Meas.2	Change
SA106	0	4.3131	4.3141	4.3143	+ 0.0012
	100	4.7256	4.7253	4.7251	- 0.0005
SA516-70	0	4.8014	4.8026	4.8025	+ 0.0011
	100	4.8353	4.8356	4.8353	0
Alloy600	0	4.3930	4.3932	4.3931	+ 0.0001
	100	4.1602	4.1597	4.1598	- 0.0004

이용한 all volatile treatment(AVT) 조건이 사용되었으며, ETA로 중화된 PAA에 의한 pH 변화를 보상하기 위해 ETA 량을 조절하여 pH 범위를 9.7~9.8로 제어하였다. 실험 수행 전 1시간 이상 아르곤 가스를 이용한 탈기가 이루어졌으며, 실험온도는 300°C로 유지하였다. 구체적인 절차는 다음과 같다. 고압반응기에 시편을 실험 장착한 후 실험용액을 주입하고, 아르곤 가스를 2 liter/min으로 1시간 이상 주입하여 용존산소를 제거한다. 고압반응기 주변에 설치된 세라믹히터를 이용하여 반응기 내부온도를 300°C까지 상승시킨 후에 Eocp 전압을 측정한다. Eocp 기준으로 -300mV 이상에서 cathodic charging을 30분간 실시한 후에 주사율 1mV/sec로 동전위 분극 시험을 수행하였다. 실험에 사용된 기준전극은 external pressure balanced Ag/AgCl(0.01 N KCl) 전극이며, 상대전극은 백금선을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 무게감소 시험결과

시험 10일 경과 후 고압반응기 내의 시편은 분산제가 없는 수용액에서 시험한 시편들은 1차 무게측정 결과 시편 무게가 증가하였다. 이들 시험결과는 Table 1과 같다.

분산제를 포함한 수용액에서의 시편들은 무게가 대부분 감소하는 현상을 보인다. 시험 30일 경과한 탄소강 SA106 시편의 무게측정 결과는 Table 2와 같다.

Table 2 Change in SA106 weight with/without PAA at 30days

Material	PAA (ppb)	Weight (g)			
		Virgin	Meas.1	Meas.2	Change
SA106	0	4.6833	4.6860	4.6849	+ 0.0016
	100	4.7408	4.7405	4.7392	- 0.0016

철이 물과 반응하면 철수산화물($Fe(OH)_2$)이 생성되고, 철수산화물이 산화하여 마그네타이트(Fe_3O_4)로 전환되어 철 표면에 마그네타이트 산화막을 형성한다. 이 마그네타이트 일부에 다시 산화반응이 진행된다면 제3철산화물인 헤마타이트(Fe_2O_3)로 전환된다. 본 부식실험에서 산화 부식반응이 진행된다면 철산화물인 마그네타이트에 산소량이 증가하여 일부가 헤마타이트로 전환하며 마그네타이트 상부에 새로운 층을 형성하므로 이론적으로 시편무게가 증가하는 현상은 당연한 결과이다. 다만 이는 외부환경에 의해 제거되는 산화물이 없을 경우에 한정된 경우이다. 분산제가 없는 경우, 산화물 스케일인 마그네타이트(Fe_3O_4)로 산소가 투입되어 헤마타이트 형태의 새로운 철산화막이 적층되어 시편무게가 증가한 것이다. 분산제를 첨가한 경우의 시편무게 감소는 용액 중의 분산제로 인해 철산화물인 마그네타이트 표면에 형성되어 있던 또 다른 철산화물 층인 헤마타이트와 마그네타이트 산화물 층 일부가 제거됨에 따른 현상으로 설명된다⁶⁾. 증기발생기 튜브 스케일의 성분은 마그네타이트가 주성분으로, 적게는 50%에

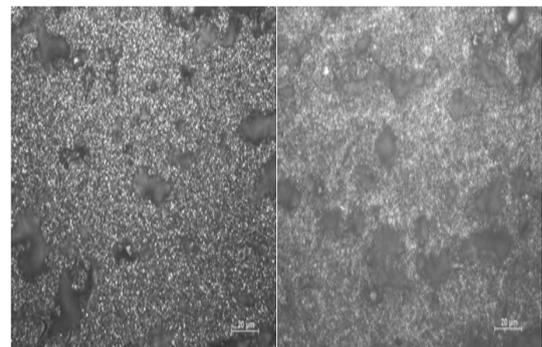


Fig. 3 SEM image of SA 106 specimen surface after 30-day exposure to AVT with and without PAA

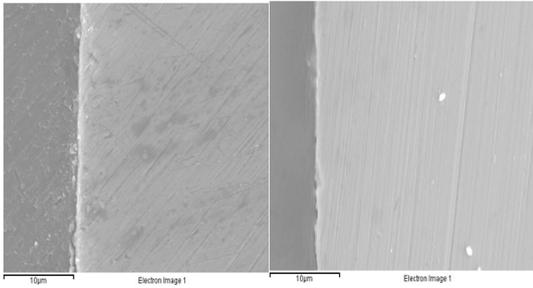


Fig. 4 SEM image of Alloy 600 specimen sectioned after 10-day exposure to AVT with and without PAA

서 많게는 95%까지 산화막⁷⁾ 형태로 구성된다. 결정 구조의 마그네타이트는 비교적 열전도도가 낮아 527°F에서 2 Btu/hr-ft-°F이고 순수한 Iron의 열전도도는 31.6 Btu/hr-ft-°F 이다⁸⁾. 이러한 15 배의 열전도의 차이는 증기발생기 열성능에⁹⁾ 현저한 중요한 인자가 된다.

3.2 SEM 시험결과

Fig. 3은 분산제 사용에 따른 탄소강 SA106 표면 SEM 사진이다. 좌측 사진은 분산제 없는 경우, 우측 사진은 분산제 있는 경우로서 표면 산화막의 미묘한 차이점이 발견된다. 분산제가 있는 경우인 우측 사진의 표면 산화막이 미세하게 고운 결정구조의 조직을 보여준다.

Fig. 4는 분산제 사용에 따른 합금강 Alloy 600 절단면 SEM 사진이다. 좌측사진은 분산제가 없는 경우, 우측사진은 분산제 사용 경우이다. 두 경우를 비교해 보면, 두 시편의 산화막은 층과 조직형태가 균일한 반면, 사진에 나타난 시편 절단면 산화막 두께에서 큰 차이를 보여준다. 즉 분산제 존재하의 시편의 산화막이 분산제가 존재하는 않는 환경에서 보다 훨씬 얇은 것이 뚜렷한 차이점이다. 이러한 현상은 앞서 설명한 무게감소 시험결과와 일치하는 현상이다. 또한 산화막과 금속본체와의 경계면의 조직형상도 차이점을 보여주는데, 분산제 존재하는 시편의 경우 금속면과 산화막 사이에 뚜렷한 경계면이 형성되는 반면, 분산제가 없는 경우는 금속면

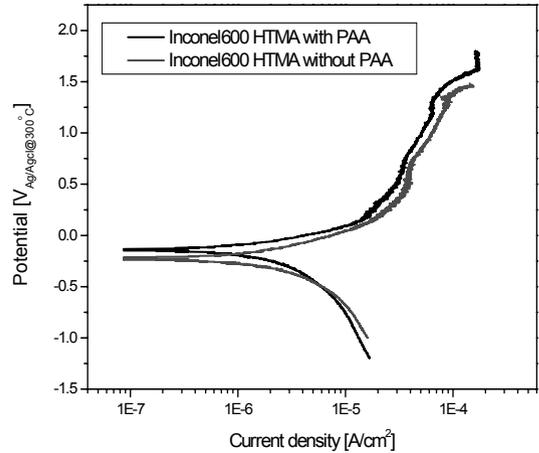


Fig. 5 Polarization curve of Alloy 600 specimen with and without PAA

과 산화막 사이가 공극이 생긴 불분명한 경계면으로 구성되어 있다.

3.3 전기화학 시험결과

일반적인 무게감소 방법이 부식측정에 몇 일 이상의 시간이 소요되는 데 비해, 전기화학 분석을 이용하여 부식을 측정하는 방법은 몇 분 내에 분석 저항에 의해 부식율이 결정되는 특유의 장점을 갖고 있다. 이렇게 신속하고 반연속적인 분석방식의 측정법은 프렌트 공정의 부식 감시용으로 사용된다. 분석방식은 비파괴적 이어서 같은 전극으로 연속적인 부식율을 측정하는데 수차례 반복해서 사용할 수 있다.

원자력발전소 증기발생기 배관재질인 니켈 합금강 Inconel 600 HTMA의 300°C AVT 조건에서 동적전이 스캔(Potentiodynamic Scan)을 수행하였다. 동적전이 스캔은, 수화학 환경 속 산화막의 전기화학적 성질이 분산제 투입의 경우와 분산제를 사용하지 않은 경우에 다소 차이가 있음을 보여준다. 이러한 분산제 유무에 따른 동전위분극 곡선 실험결과는 Fig. 5와 같다. 분산제 PAA를 첨가한 경우, 시편의 부식전위가 상승하면 이에 따른 부식전류밀도가 소폭 상승하지만 상승폭은 크지 않았다. 이러한

차이점의 원인을 현 시점에서 명백히 규명하기는 어렵지만, 고분자 분산제가 철성분 재질을 덮고 있는 철산화물과 반응하여 상호작용을 하고 있다는 사실을 암시해 준다. 동전위분극 곡선에서 전기이력(hysteresis) 루프선은 나타나지 않았다. 이러한 현상은 고분자 분산제 첨가로 인해 Inconel 600 재질에 국부적인 부식이 발생하지 않음을 확인해준다¹⁰⁾.

4. 결 론

국내 가압경수로 원자력발전소 2차계통의 효율적인 열성능 개선을 위해, 증기발생기 계통 부식억제용 고분자 분산제 PAA가 계통재질에 미치는 영향을 파악하기 위한 무게감소 시험, SEM 시험, 전기화학 시험 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 탄소강 및 니켈 합금은, 고압반응기의 부식 환경에서 분산제가 첨가되지 않은 경우, 금속면에 산화물이 지속적으로 축적되어 산화막이 증가하며, 이로 인해 금속시편의 무게가 증가하는 현상이 발생하여, 열전달 효율이 감소하게 된다.
- 2) 분산제를 첨가한 경우, 부식 환경에서 형성된 산화막 일부가 분산제와 반응하여, 탈착 가능한 산화막을 생성한 후 탈착되어, 산화막 두께가 얇아지는 현상이 일어난다.
- 3) 분산제가 첨가된 경우, 부정적인 산화막 성장이 저지되고, 균질하고 긍정적인 산화층이 얇게 형성되어, 금속의 산화가 진행되는 것을 방지하는 보호막 역할을 한다.
- 4) 동전위분극 시험결과, 분산제 PAA 화학성분에 의한 금속면 국부부식이 발생하지 않는 것으로 확인 되었다.
- 5) 고분자 분산제 사용으로, 금속시편의 산화막이 보호막 형태로 최소화되고 부식이 차단되기 때문에, 원전 2차 계통 전열관 열전달계수가, 분산제를 사용되지 않는 경우와 1차수 이상 차이가 발생하므로, 증기발생기 열성능이 훨씬 우수해지는 장점을 갖는다.

후 기

본 과제는 한수원 협약과제로 수행되었으며, 원만한 과제 수행을 위해 협조하여 주신 한수원 연구관계자 여러분께 감사합니다.

참 고 문 헌

- 1) K. Fruzzetti, "Reducing Deposits in Steam Generators", Nuclear Plant Journal, March 2009, pp. 42-44.
- 2) I. Piirma, et al., "Polymeric Surfactants", Marcel Dekker, New York, 1992, pp. 36-124.
- 3) K. Fruzzetti, et al., "Dispersant Application for Mitigation of Steam Generator Fouling", Paper presented at International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor System, September 2008, pp. 1-8.
- 4) D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Prentice Hall, New Jersey, 1996, pp. 5-34.
- 5) Rohrbark Cosasco Systems, "Corrater User Manual", California, 2004, pp. 19-23.
- 6) J. jevec, et al., "The effect of Polymer Dispersant on the Oxidation of steels in All-Volatile Treatment Water", Paper presented at American Nuclear Society's 11th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Systems, August, 2003, pp. 1-8.
- 7) 이재근, 문전수, "발전성능 향상을 위한 에너지 효율 연구", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 21, No. 3, 2010, pp. 220-226.
- 8) J. R. Welty, "Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer", John Wiley & Sons, New York, 1984, pp. 751-780.
- 9) 이재근, 문전수, 윤석원, 박필양, "디젤발전 자켓 냉각시스템 열성능 향상 연구", 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 20, No. 6, 2009, pp. 534-539.
- 10) K. Fruzzetti, "Dispersants for Tube Fouling Control, Volume 5: PWR Application Sourcebook", EPRI, Palo Alto, 2007, pp. A11-A39.