

발전소 급수계통 부식생성물 농도 측정에 관한 연구

문 전 수[†] · 이 재 근

전력연구원 녹색성장연구소, 대전시 유성구 문지로 65번지
(2011년 8월 8일 접수, 2011년 8월 29일 수정, 2011년 8월 29일 채택)

Study on The Measurement of Corrosion Product Concentration in The Feed Water System of A Power Plant

Jeon Soo Moon[†] and Jae Kun Lee

Green Growth Laboratory, KEPCO Research Institute 65 Munji-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon 305-760, KOREA
(Received August 8, 2011; Revised August 29, 2011; Accepted August 29, 2011)

The iron oxide particles could be resulted from the corrosion of the circulating water system of a power plant. Because it may be one of the trouble materials which affect the power generation efficiency due to the deposition on steam generator tube and turbine blade, the continuous observation of its concentration is very important. The laser induced break-down detection (LIBD) technology was applied to monitor continuously the concentration of corrosion products with the detection limit of ppb level. The measurement system consists of a Nd:YAG pulsed laser, a polarizing beam splitter, a flow-type sample cell, an acoustic emission sensor, a high speed data acquisition board, a personal computer, etc.. The performance test results confirmed that this technology can be effective to monitor the corrosion product concentration of the circulating water system of a power plant.

Keywords : power plant, circulating water, corrosion products, laser induced break-down detection

1. 서 론

발전소 증기발생기 급수에 함유된 부식생성물(corrosion product)은 고온 전열면에서 농축되어 부착된다. 이 부착물은 열전달 효율을 낮추고 유체 흐름의 차압을 증가시킬 뿐만 아니라 부식성 이온들이 농축될 수 있는 틈새 환경을 만든다. 증기발생기 내부에 슬러지가 상당량 퇴적된 후 화학세정 등으로 제거하는 사후적 방법이 있으나, 근원적으로 증기발생 설비를 보호하기 위해서는 원인 물질 유입이 최소화되도록 수질관리 하는 것이 필요하다. 발전소에서는 급수의 철 농도 기준치를 설정하여 용존산소 제거, pH 관리, 부식성 이온 제거 등 수질관리를 수행하여야 한다. 설비 부식 방지를 위한 대책을 수립하기 위해서는 용수에 함유된 부식생성물 농도 측정이 선결되어야 한다. 국내 원자력 발전소 증기발생기 2차 계통 급수(final feed water)의 철 제한치는 5 ppb이고, 실제 운전 농도는 2~3 ppb 이하로 매우 낮다. ICP-AES나 AA 등 분석기기를 이용하더라도 측정 한계(detection limit) 미만이기 때문에 농도 측정이 어렵다.

LIBD (Laser Induced Break-down Detection) 기술

을 이용하면 수중의 저농도 입자상 철 분석을 용이하게 수행할 수 있다. 높은 에너지의 펄스 레이저를 물질에 조사하면 플라즈마가 발생되고 이 때 음향 센서를 이용하면 플라즈마 발생 여부를 감지할 수 있다.¹⁾ 플라즈마를 발생시키는 레이저의 문턱(threshold) 에너지는 고상일 때 가장 낮고, 액상 및 기상 순으로 높은 에너지의 레이저가 요구된다.^{2),3)} 물인 액상보다는 낮고 고상보다 높은 에너지의 펄스 레이저를 용수에 조사하면 고체상 부식생성물만을 선택적으로 음향센서로 검출할 수 있다. 본 논문은 용수에 함유된 저농도 입자상 철을 짧은 시간에 측정이 가능한 LIBD 기술을 응용한 ppb 수준의 입자상 철 농도 분석 기술에 대한 연구 결과를 논하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

LIBD 분석 시험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 펄스 레이저는 10 Hz, 1064 nm (25 mJ)의 Nd:YAG 레이저(Continuum, Minilite I)을 사용하였고, 레이저 출력을 일정하게 제어하기 위해 육각 빔 분배기(fused silica, 12.7 mm), 에너지 센서(Coherent, J8LP), 로테이션 스테이지

[†] Corresponding author: jsmoon@kepco.co.kr

(Sigma Kokki, SGSP-60YAW & SHOT-102), 고에너지용 편광빔 분배기(Newport, 05BC15PH.9), GPIB 카드(National Instruments, GPIB-USB-HS)를 사용하였다. Nd:YAG 레이저에서 나온 광은 회파이기 때문에 로테이션 스테이지에 편광빔 분배기를 장착하여 광로에 위치시키고 좌, 우로 회전시키면 레이저 에너지를 시험 조건의 목표 값(2 mJ)으로 일정하게 제어할 수 있다. 에너지가 일정수준으로 조절된 레이저를 렌즈(Newport, BK7, plano-convex, focal length 25 mm, 1064 nm)로 시료 셀 내부에 초점이 맺히도록 장착한다. 시료 셀은 알루미늄 블록을 이용하여 가공하였다(Fig. 2). 레이저가 도입되는 시료 셀의 창(window) 부분은 용융 실리카 재질의 윈도우($\varphi 15$ mm)를 장착하고 반대쪽도 역시 같은 재질의 윈도우($\varphi 15$ mm)를 장착하였다. 시료 셀을 통과한 레이저는 사용자의 안전을 위해 Beam Dump (Newport, PL15)로 제거하였다. 분석하고자 하는 용수 시료를 시료 셀의 아래로 유입시켜 시료 셀을 통과하여 상부로 나오도록 함으로써 시료 셀 내부에 기포가 형성되지 않도록 하였다. 용수 시료는 스탬핑 모터방식 밸브(Cole-Parmer, SN-98651-02)를 사용하여

200~300 mL/min 범위 내에서 일정한 유량 조건으로 유지하여 공급하였다. 광로에 직각방향의 시료 셀 벽면에 음향 센서(Physical Acoustic, Model R6, 35~100 kHz)를 스프링 장력으로 고정하였다. 시료 셀 내부의 플라즈마 충격파를 민감하게 감지할 수 있도록 고속 자료취득 보드(National Instruments, PCI-6110)를 사용하였고, Nd:YAG 레이저 발생 장치의 트리거 신호 발생시 시료 셀의 음향 신호를 3 MS/sec 속도로 측정하도록 회로를 구성하였다.

2.2 신호처리 및 농도 연산

부식생성물 농도는 자료취득 및 자동제어 프로그램(National Instruments, LabView PDS, Ver. 8.6)을 이용하여 지정한 시간 주기(5분)로 측정하도록 하였다. Fig. 3은 부식생성물 농도 산출 과정을 나타낸 것이다. 먼저 레이저 발생 횟수와 플라즈마 발생 횟수를 측정(count)하여 파과(break-down) 비율을 계산한다. 파과 비율과 부식생성물 농도 사이의 검량선을 구하고, 시료의 파과 비율로부터 부식생성물 농도를 산출하여 화면에 표시하고 PC의 자료 저장장치에 일정 시간 간격으로 자동 저장되도록 하였다. PC의 PCI 슬롯에 장착된 고속 자료취득 보드는 레이저 에너지 측정 신호, 음향 센서 신호, 시료 유량 센서 신호, Nd:YAG 레이저 발생 트리거 신호, 누수 탐지 센서 신호를 입력 신호로 하고 있다. PC에 설치된 자료 취득 및 자동제어 프로그램을 실행시키면 레이저 에너지 측정 값과 설정 값을 비교하여 GPIB 인터페이스 보드를 통해 편광 빔 분배기의 회전 각도를 조절함으로써 레이저 에너지 설정 값이 일정하게 유지되도록 하였다. 또한 유량 측정 값과 설정 값을 비교하여 유량 제어 밸브에 제어 신호를 보냄으로써 원하는 시험 조건의 유량을 일정하게 유지된다. 시료 배관으로부터 누수 발생시는 시료 공급 배관을 차단하고 레이저 발생장치가 안전하게 자동 정지되도록 시스템을 구성하였다. Fig. 4은 부식생성물 측정 감시화면을 나타낸 것이다. 본 화면은 유량 및

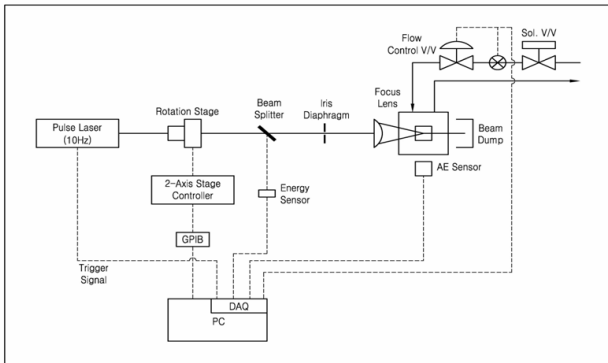


Fig. 1. Schematic Diagram of Corrosion Products Measurement System.

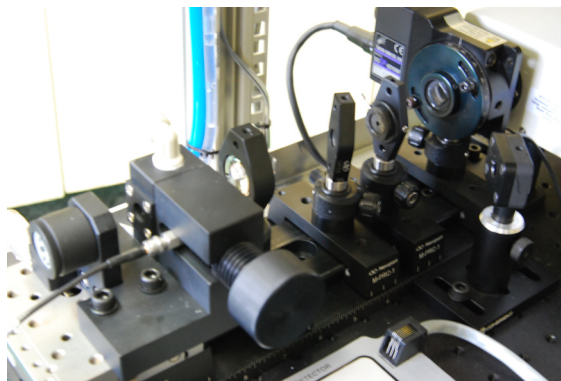


Fig. 2. Picture of A Power Controller And A Sample Cell.

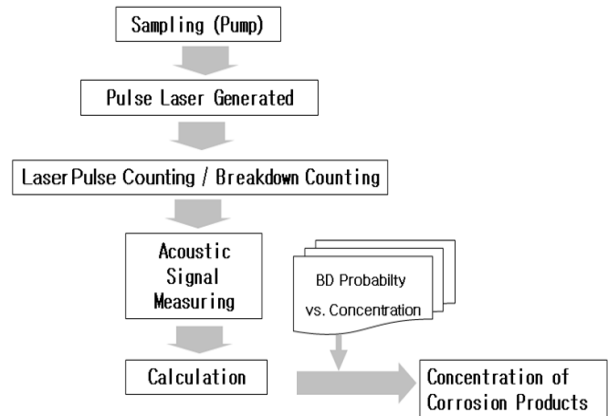


Fig. 3. Calculation Process of Corrosion Product Concentration.

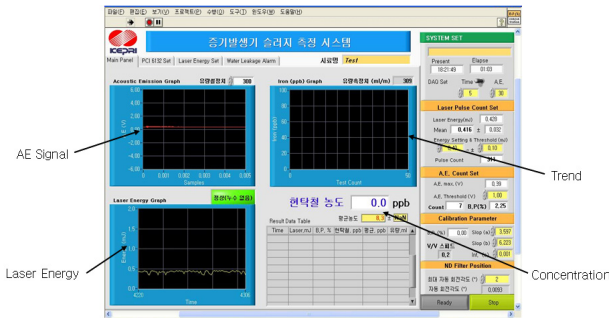


Fig. 4. Monitoring Screen of A Corrosion Product Measurement System.

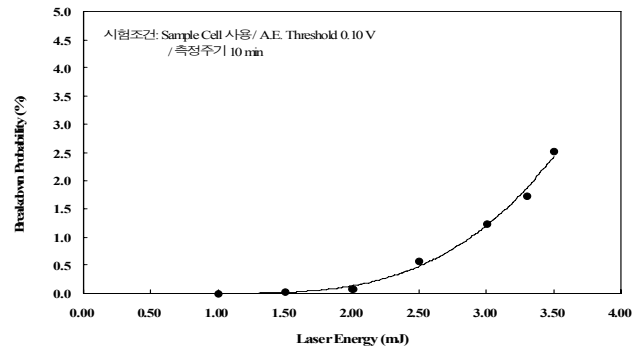


Fig. 6. Background Laser Energy Curve of Pure Water in The Sample Cell.



(a) Front View (b) Rear View

Fig. 5. Pictures of A Corrosion Product Measurement System.

레이저 에너지 제어 목표 값을 포함하여 부식생성물 농도 측정 결과를 시간 경과에 따라 표와 그래프로 표시하여 추이를 파악하도록 하였다. Fig. 5는 발전소 현장 사용을 고려하여 이동형으로 제작한 부식생성물 측정 장치를 나타낸 것이다.

2.3 순수의 바탕(Background) 레이저 에너지 측정

파괴(Breakdown) 비율은 조사(incident)된 레이저 펄스 수에 대한 플라즈마 발생 수의 비율로써 연산한다. 셀(cell) 내부의 시료에 조사된 레이저 수는 설정한 레이저 에너지 수준을 만족시키는 Nd:YAG 레이저 발생장치의 트리거 펄스 수를 측정할 것이다. 플라즈마 발생 수는 상기의 레이저가 시료에 조사될 때 플라즈마 발생을 음향센서로 감지한 횟수를 의미한다. 수중 고체상 부식생성물을 감지하기 위한 최적의 레이저 에너지를 찾기 위해서 순수의 시료에 레이저를 조사하면서 에너지를 증가시켜 순수의 파괴 비율 측정이 선결되어야 한다(Fig. 6). Nd:YAG 레이저 에너지를 1.5 mJ 미만으로 유지하면 순수의 플라즈마가 발생되지 않아 입자상 부식생성물 측정시 오차 발생을 무시할 수 있다. 하지만 레이저 에너지를 1.5 mJ 이상으로 높일 경우

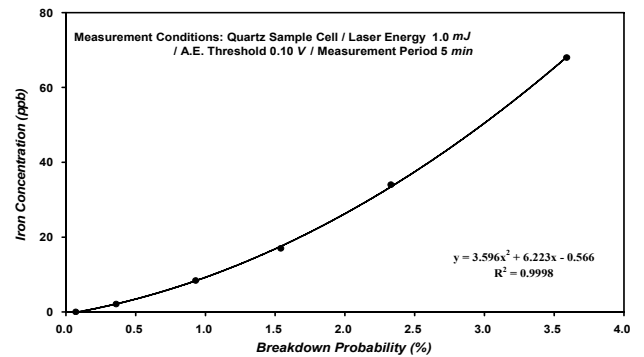


Fig. 7. Iron Calibration Curve Based on Breakdown Probability.

순수 자체의 플라즈마 발생으로 부식생성물 농도 측정 값을 증가시키는 에 오차 원인이 되기 때문에 1.5 mJ 미만으로 유지하는 것이 중요하다.

2.4 분석 장치 검교정

발전소 기동시에 채취한 복수계통(condensate) 시료를 희석하여 표준용액을 준비하였다. 복수계통 시료 원액을 ICP-AES로 분석하였고 이 시료를 희석하여 희석배수로 나누어 시료 농도를 추정하였다. 이렇게 하여 2.1 ppb, 8.5 ppb, 17.0 ppb, 34.0 ppb, 68.0 ppb의 5개 표준용액 시료를 준비하였다. Nd:YAG 레이저 에너지 1.0 mJ, 분석시간 5분의 시험 조건에서 얻은 검량선은 Fig. 7과 같다. 검량선을 적용하여 반복 시험을 통해 분석 장치의 정확도를 확인한 결과 표준편차가 측정값의 10% 미만이었다.

3. 시험결과 및 고찰

LIBD 기술을 응용하여 개발한 부식생성물 농도 측정 장치를 발전소 현장에 설치하여 증기발생기 급수의 입자상 철 농도를 측정시험을 수행하였다.

3.1 영광 3발전소 6호기

Fig. 8과 Fig. 9는 영광 6호기 증기발생기 급수(final feed water) 및 강수관(down comer) 시료의 부식생성물 농도를 측정된 결과이다. 분석 장치가 안정화 되었을 때 부식생성물중 농도는 각각 0.36 ppb (Fe)와 1.17 ppb (Fe)로 측정되었다. 발전소의 급수 유량 5800 톤/hr과 취출수 유량(blow-down water rate) 50 톤/hr을 고려하면 부식생성물은 하루에 48.7 g의 철이 유입되어서 이중 2.9%만이 배출되고 나머지는 증기발생기 내부에 침적되는 것으로 볼 수 있다.

3.2 서천화력 2호기

서천화력 2호기는 무연탄을 발전연료로 사용하고 드럼형 보일러로써 발전용량이 200 MW로 설계되었다. 주말 정지 및 기동 방식으로 운전되고 있다. Fig. 10은 발전소 기동 후 주말 정지시 까지 일주일 동안의 복수(condensate) 시료중의 부식생성물농도를 관찰한 결과이다. 기동초기에는

수질이 악화되어 철이 7.5 ppm 까지 증가하고 수질이 안정화되면 약 10 ppb 수준으로 낮아진다. 주말 정지 시에는 다시 소폭 증가함을 알 수 있다. 배관 내부에 형성된 철산화물 산화피막의 용해도가 온도(120~150°C)가 낮아 질 때 영향을 받아 다소 증가한 것으로 해석된다.

3.3 부산복합화력 2호기

부산복합화력 발전소는 액화천연가스(LNG)를 발전연료로 사용하고 가스터빈 발전기와 증기터빈 발전기로 구성되어 발전용량 450 MW로 설계되었다. Fig. 11은 부산복합화력 발전소 급수펌프(boiler feed water pump) 후단 시료의 부식생성물 농도를 측정된 결과이다. 침부 부하를 담당토록 운전하기 때문에 가스터빈과 증기발생기(heat recovery steam generator) 운전 모드에 따라 급수 온도와 유량이 변화하고 이러한 영향을 받아서 급수중의 부식생성물 농도가 연속적으로 변화함을 알 수 있다. 급수의 철은 최대 1.2 ppm 까지 증가하나 평균적으로 8 ppb 수준인 것으로 확인되었다.

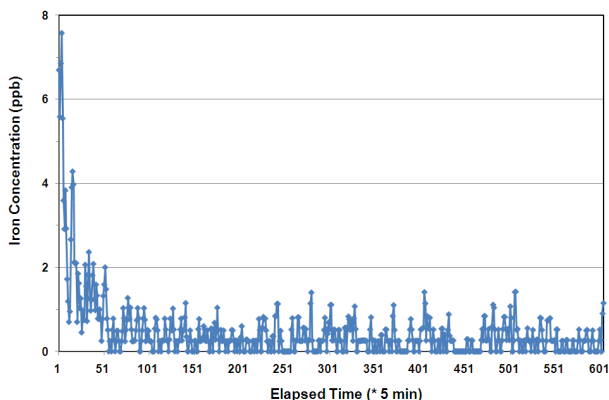


Fig. 8. Final Feed Water in Youngkwang #6 Nuclear Power Plant (950 MW).

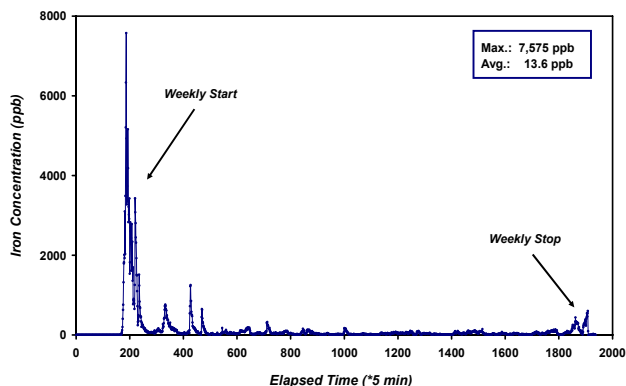


Fig. 10. COP Outlet Water in Socheon Thermal Power Plant (Unit #2, 200 MW, Anthracite Firing).

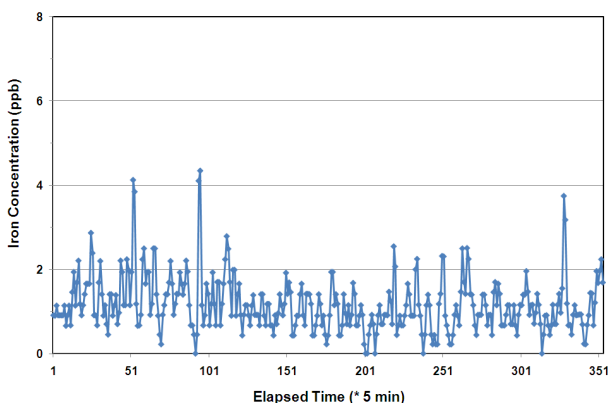


Fig. 9. Down Commer in Youngkwang #6 Nuclear Power Plant (950 MW).

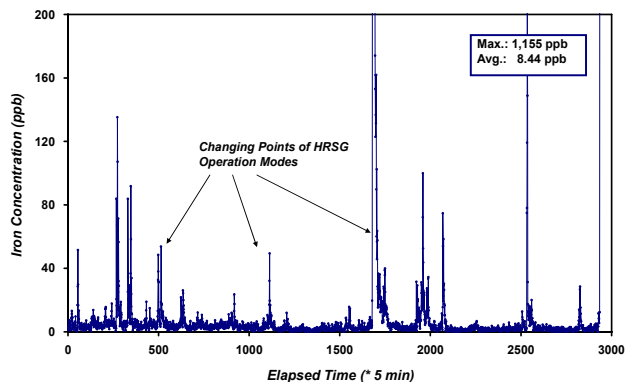


Fig. 11. BFP Outlet Water in Busan Combined Cycle Power Plant (Unit #2, 450 MW, LNG Firing).

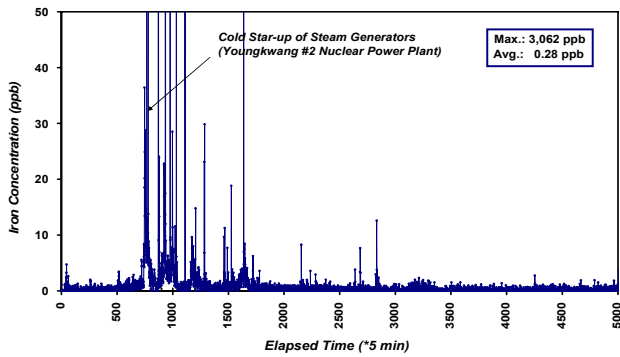


Fig. 12. Final Feed Water in Youngkwang #2 Nuclear Power Plant (950 MW).

3.4 영광1발전소 2호기

이 발전소는 급수의 부식생성물을 낮추기 위하여 pH 조절제로써 에탄올아민을 사용하고 있다. pH 조절제로써 에탄올아민은 암모니아에 비해 기액 분배율이 낮기 때문에 급수계통 습증기 영역에서 부식 발생의 억제 효과가 우수한 것으로 알려져 있다. Fig. 12는 영광 2호기 증기발생기 2차 계통 급수의 부식생성물 농도를 측정된 결과이다. 장기간 발전소 정지 후 기동시 측정된 결과로써, 기동 초기에는 부식생성물 농도가 3.1 ppm 까지 높게 증가하다가 3일 뒤에 수질이 정상화되기 시작하여 0.28 ppb까지 안정화되는 것으로 확인되었다. 다른 발전소에 비해 원자력 발전소의 급수중 철이 낮은 이유는 복수탈염설비(condensate polishing plant)를 100% 통수 운전하고 부식방지를 위한 에탄올아민 수처리법을 적용한 결과라고 생각된다.

4. 결 론

발전소 증기발생계통의 부식 방지를 위한 수질관리시 용수에 함유된 부식생성물 농도 측정이 필수적이다. 과거에는 발전소 현장에서 확인이 가능한 미량(sub ppb)의 입자상 철 농도 분석기술이 없어 누적 시료 채취(integrated corrosion product sampler) 방식에 의존하였다. 누적 시료 채취 방식은 철분 분석 결과 확인에 3~4일 이상의 장시간이 소요되는 문제가 있었다. 본 연구는 현장 수질관리 업무 개선을 위해 LIBD 기술을 응용함으로써 증기발생계통 용수에 함유된 미량의 입자상 철 농도 분석기술 개발에 성공하였다. 이 기술을 이용하여 발전소 시료를 일정 유량으로 통과시키면 전처리 과정 없이 용수에 함유된 입자상 철 농도를 0.01 ppb 수준 까지 5분 이내에 측정이 가능하다. Nd:YAG 펄스 레이저의 발생 속도(repetition rate)가 10 Hz 정도이면 측정 결과 정확도도 우수한 것으로 현장 시험을 통해 확인되었다.

참 고 문 헌

1. T. Bundshuh, R. Knopp, and J. I. Kim, *Colloids Surf. A: Physicochemi. Eng. Asp.*, **177**, 47 (2001).
2. F. J. Scherbaum, R. Knopp, and J. I. Kim, *Appl. Phys.*, **B63**, 299 (1996).
3. J. R. Bettis, *Appl. Spectrosc.*, **31**, 3448 (1992).