

탄소강의 부식에 미치는 아민계 용액의 조건에 관한 연구

권혁준¹, 안현경¹, 송찬호¹, 박병기¹, 조대철¹, 이인형^{1*}
¹순천향대학교 에너지환경공학과

A Study on Local Conditions in Amine Solutions Influencing on Corrosion of Carbon Steel

Hyuk Jun Gwon¹, Hyun Kyoung Ahn¹, Chan Ho Song¹, Byunggi Park¹,
Daechul Cho¹ and In Hyoung Rhee^{1*}

¹Department of Energy & Environmental Engineering, Soonchunhyang University, Asan, 336-745,
Korea

요약 본 연구는 탄소강 재료의 증기발생기 배관에서 수산화 조건에 따라 발생하는 부식현상의 이해와 부식 속도 측정을 위한 것이다. 부식을 최소화하기 위하여 염기 및 환원성 분위기 유지가 중요하나, 계통재질에 따라 pH 및 산화환원 전위가 다르고, pH제어제의 종류에 따라 부식의 정도가 다르게 나타난다. 실험에는 pH제어제로서 ETA 와 전통적 NH₃를 사용하였다. 본 연구에서는 pH 8.5~10, 온도 50~250℃의 조건에서 동전위 분극 부식시험(potentiodynamic polarization)을 통해 부식전류밀도(corrosion current density)를 구하여 부식율(corrosion rate)을 계산하였다. 부식시험 결과, NH₃ 보다 ETA 용액에서 부식율이 낮고, pH 증가시 부식율이 감소하였으며, 150~200℃범위의 온도에서 부식율이 최대로 나타났다.

Abstract This research is aimed for the better understanding of corrosion behavior of carbon steel in ETA or NH₃ solution at high temperature. To minimize the corrosion it is important to select proper pH control agent(s), which also let it maintain basic or reductive environment inside the steel pipe. This work will provide the practical guideline which can be applied to the nuclear power plant for developing the life extension method of carbon steel. Experiments were carried out by measuring the corrosion rate using the potentiodynamic polarization curve of carbon steel in ETA and NH₃ at different temperatures. The corrosion rate was estimated by using the Tafel curve measured under various test conditions: i) NH₃ is less than ETA as a pH agent. ii) the corrosion was reduced at high pH, and iii) the corrosion was maximum in the temperature range of 150~200℃.

Key Words : pH agent, NH₃, ETA, Corrosion, Carbon steel

1. 서론

원전 증기발생기 및 2차 계통의 재료의 건전성을 유지하기 위해서는 증기발생기로 유입되는 철 등의 불순물의 발생을 원천적으로 최소화하고, 또한 불순물의 축적을 억제하여 전열관 부식을 억제해야 한다. 그런데 원전의 내

부 순환수는 계통의 표면과 상호 작용하여 표면의 부식을 활성화함으로써 심한 경우, 계통재질을 파손시키는 등 계통의 건전성에 큰 영향을 미친다[1]. 이에 따라 최적의 염기성 및 환원성 수산화 조건에 대한 연구 및 적용이 매우 중요한데, 그 수질의 조절은 재질 및 운전환경에 적합한 pH제어법과 산화환원전위 제어법에 의해 이루어진다.

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.

*교신저자 : 이인형(ihrhee@sch.ac.kr)

접수일 11년 03월 21일

수정일 11년 06월 07일

게재확정일 11년 06월 09일

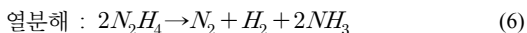
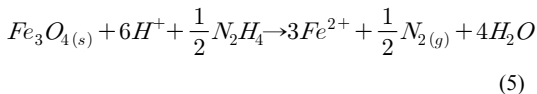
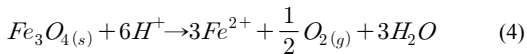
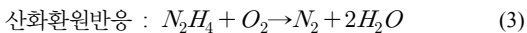
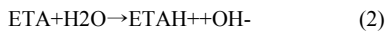
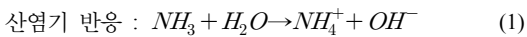
특히, 2차 계통 pH제어법의 경우 70년대 인산염 처리에서 NH₃을 사용하는 전 휘발처리법으로 전환된 후, 80년 후반부터 다양한 아민 처리법이 적용되고 있다. 국내 원자력 발전소의 경우 올진 1, 2호기를 제외한 국내 경수로 원전은 1999년 고리 1호기를 시작으로 2차 계통의 수처리제를 NH₃에서 증기 발생기 건전성 유지 측면에서 우수한 ETA(Ethanolamine)로 점차 변경하여 사용하고 있으며 세계적으로도 다양한 아민계 화합물로 전환하는 추세에 있다[10,11]

본 연구에서는 이러한 전환기적 시점에서 새로운 pH 제어제인 ETA를 기존의 NH₃와 온도조건과 pH조건을 변수로 하여 그 부식속도를 비교·검토하고자 하였다. 온도 범위는 50~250℃, pH범위는 8.5~10 조건에서 실험, 부식율을 측정·비교하였다.

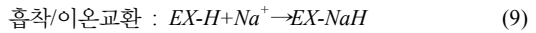
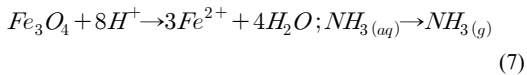
2. 이론

2.1 배관내 화학현상과 pH 제어제

계통 모재 부식을 억제하여 발전소 수명을 연장하기 위해 약염기 및 환원성 환경을 유지하여 염기인 NH₃, ETA 등과 같은 휘발성 아민과 환원제인 하이드라진을 주입한다. 또한 계통 표면에는 금속산화물 보호피막이 형성되고, 수중에서는 산 염기 반응, 하이드라진과 산소의 산화환원 반응, 금속산화물의 용해 및 침전 형성반응, 증기발생기에서 NH₃의 휘발 및 응축, 이온교환 반응 등이 발전소 물/증기 순환계통에서 발생하며, 반응 정도는 온도에 지배를 받으며 하이드라진은 고온에서 열분해한다 [2].



침전 용해 반응 :



물/증기 순환계통은 주로 철 금속으로 구성되어 있으므로 모재표면에 금속산화물 피막이 형성되고, 여기에 수중에서 형성되는 콜로이드성 철산화물이 퇴적되어 쌓이고, 이러한 콜로이드성 철산화물 표면의 일부에 Na, Cl 등의 화학종이 흡착된다. 이러한 계면현상은 콜로이드성 금속산화물이 계면에서 침전을 형성하고 그 일부가 흡착제의 역할을 하는 것으로 간주하고 표면 침전 및 착화 모델을 이용하여 나타낸다. 즉, 물/증기 순환계통은 용액평형 반응에 표면 침전 및 착화 평형모델을 포함시켜 나타낼 수 있다. 계통수는 액상에서 침전이 형성되지 않는 조건이나, 계통표면에서는 침전이 형성되는 이유는 계통 표면에서는 침전반응의 참여 화학종이 매우 근접해 있어 국부적으로 농도가 높아 침전을 형성할 수 있기 때문이며, 이러한 현상은 표면에서 형성되는 물질의 활동도가 1보다 작을 수 있다는 관점으로 해석될 수 있다[2].

[표 1] ETA 및 NH₃의 물리화학적 특성[3]

[Table 1] Physical and Chemical Properties ETA and Ammonia

물리화학적 특성	Unit	H ₂ O	NH ₃	ETA
분자량	g	18.01	17.03	61.08
밀도	g/ml	0.997 (25℃)	0.6818 (-33.℃)	1.0180 (20℃)
녹는점/끓는점	℃	0/100	-77.75/-33.35	10.5/170.8
표면장력	mN/m	72.14 (25℃)	1435.11(-40℃)	48.3175(25℃)
점도	mN · S/m ²	0.89 (25℃)	0.254 (-33.5℃)	21.1 (25℃)
유전상수	-	78.35 (25℃)	22.4 (-33.5℃)	31.94 (20℃)
쌍극모멘트	3.3356x10 ⁻³⁰ C · m	1.845	1.471	2.27
전기전도도	10 ⁻⁴ m ² · S/mol	0.055	73.5	47.2
확산	10 ⁻⁵ cm ² /S	-	1.957	1.124
휘발도	Log@ 25℃	-	1.41	-2.10
pKa	25℃	14	9.244	9.496

표 1은 pH제어제인 ETA와 NH₃의 물리화학적 특성을 비교하여 나타낸 것이다. 여기서 표면장력은 표면적이 증가하는데 대해 저항하는 힘으로 극성분자들로 이루어진 액체들은 비교적 큰 분자간 힘을 가지고 있어 높은 표면장력을 갖는다. 점도는 유체의 흐름에 대한 저항을 말하

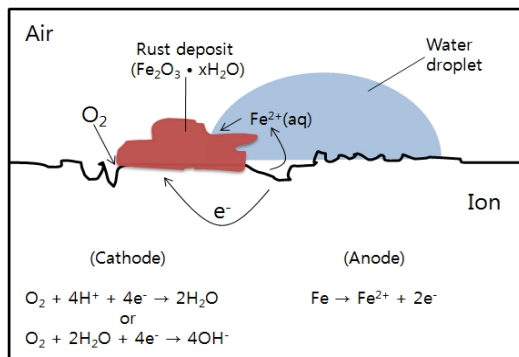
며 분자간 힘이 큰 액체는 높은 점도를 갖는 경향이 있다. 액체의 경우 온도가 올라가면 분자 사이의 힘이 약해져 점도는 약해진다. 상대휘발도는 concentration in steam / concentration in liquid로 나타내며 그 값이 1이상이면 기상으로, 1이하이면 액상으로 존재하는 비율이 커진다. 이온화상수는 전해질이 용액 속에서 어느 정도 이온화되어 있는지를 수치로 표현한 것으로 값이 작을수록 이온화가 잘 일어나지 않고, 온도에 따라 그 값은 변한다.

ETA는 유기화합물로 녹는점이 물보다 높아 10°C이하에서는 고체로 존재하고, 끓는점이 물보다 높아 100°C이상에서도 액체로 존재할 수 있다. 하지만 상온에서 휘발성을 띠므로 증발이 가능하다. 또한 유전상수 및 쌍극자 모멘트가 높은 극성물질로 물에 대한 용해도가 높으며, 극성 및 이온성 화학종의 용해도를 증가시킨다.

NH₃는 질소 원자를 포함하는 화합물로 상온에서 자극적인 냄새가 나는 무색의 기체로 존재한다. 물에 대해 비교적 높은 용해도를 가지는 NH₃는 상온에서 약 30%w/w 까지 녹을 수 있고, 간단하게 액화시킬 수 있는 용액이다. 발전소의 경우 액상과 기상에 골고루 분배되어야 부식측면에서 더 우수하다[3].

2.2 금속 부식 및 측정

부식은 금속(또는 합금)과 주위 환경 사이의 화학적 반응으로 인해 야기되는 파괴적이고 해로운 결과이다. 본질적으로 금속 원자는 화합물(예: 광물)내에 존재한다. 광물로부터 금속을 추출해 내기위해서 필요했던 똑같은 양의 에너지가 부식을 야기 시키는 화학 반응 중에 방출된다. 부식은 금속의 추출된 광물과 똑같거나 유사한 화합물로 되돌려 놓는 역할을 한다. 따라서 부식은 추출야금(Extractive Metallurgy)의 반대 현상이라 말할 수 있다[4].



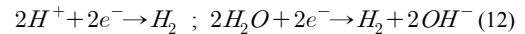
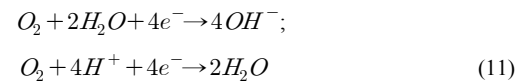
[그림 1] 금속 부식의 개념도[1]
[Fig. 1] Outline of Metal Corrosion

그림 1에서 보는 바와 같이 금속(철, Fe)이 산화되면 전자가 금속 원자로부터 떨어져 나오고 원자는 이온화된 다. 이온화된 원자는 물속으로 용해되고, 떨어져 나온 전자는 자유전자의 형태로 금속에 남게 된다. 산화 반응은 다음 식으로 나타낸다.

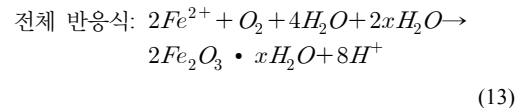


부식이 계속 진행되기 위해서는 금속(철)원자에서 떨어져 나온 전자가 다른 곳에 소모 되어야 한다. 소모되지 않으면 금속 내부에 전자가 쌓여 산화 반응이 지속적으로 일어나지 못한다.

떨어져 나온 전자가 소모되기 위해서는 환원 반응이 일어나야 한다. 물속에서 환원 반응을 일으키는 주요물질은 산소(O₂)와 수소이온(H⁺)으로서 다음과 같은 환원 반응이 일어난다.



금속의 부식은 위와 같은 산화환원 반응의 조합에 의해서 일어난다. 결국 다음의 반응과 같이 부식생성물인 녹(Fe₂O₃ · xH₂O)이 표면에 남게 된다[1].



부식을 측정하는 전기화학적 방법에는 무게감소측정법과 분극저항법, 타펠 외삽법이 있다. 무게감소측정법은 시험편을 제작하여 무게감소율을 측정하는 방법이다. 또한, 시작점에서의 분극곡선의 기울기를 이용하여 부식전위 부근에서 작은 범위의 전위를 가하였을 때 나타나는 전위와 전류의 관계로 부식율을 측정하는 분극저항법과 낮은 과전압에서 음극분극곡선이 곡선 형태를 하지만 높은 과전압에서는 직선이 되는데, 분극곡선이 직선으로 되는 현상에서 부식율을 측정하는 타펠 외삽법이 있다. 이중 본 실험에 이용한 타펠 외삽법을 설명하기로 한다.

타펠 외삽법이란 모의실험에서 얻어진 실험값을 그래프 상에 그리게 되면 낮은 과전압에서는 음극분극곡선이 곡선 형태를 하지만 높은 과전압에서는 직선이 됨을 알 수 있다. 이처럼 분극곡선이 직선으로 되는 현상은 이를

처음 보고한 독일 학자 이름을 따서 타펠거동(Tafel Behavior)이라 일컬어진다. 타펠거동을 +방향으로 외삽시키면 부식전위(Ecorr) (여기서 부식전위란 Open Circuit 조건에서 표준전극에 대하여 부식되는 시편의 표면에서 발생하는 전위를 말한다.)에서 부식전류밀도(Corrosion Current Density)을 얻을 수 있다. 타펠 외삽법에 의해 부식전류밀도를 결정할 때 정확성을 기하기 위해서는 적어도 한 차수 정도의 범위에서는 직선이 나타나야 한다[4].

이 방법은 단순한 전자기기를 이용하여 직접적으로 짧은 시간 내에 부식 속도를 측정할 수 있기 때문에 여러 용도에서 아주 효과적이다. 또한 시편의 분극 정도가 시편 표면과 그 주위를 변화시키기에는 적다는 장점이 있고, 특히 부식 속도가 낮은 경우에는 무게 감량 시험이나 화학 분석 방법 등을 시행하기 어려운데, 이 방법으로 정확한 측정이 가능하다. 단점으로 측정된 부식 속도는 단지 평균값이기 때문에 균일 부식인지 공식 등의 국부부식인지 판별이 어려우며, 양극과 음극의 Tafel 기울기들이 큰 차이가 있을 때 선형 가정에 대한 오차가 커진다. 그러나 이러한 오차를 최소화시킬 수 있는 방법이 Mansfield 등에 의해서 알려져 있다[5].

3. 실험방법

3.1 실험재료

[표 2] ETA 및 NH₃ 주입량

[Table 2] Injection Dose of ETA and Ammonia

pH Amine	8.5	9.0	9.5	10
	ETA	0.05ml	0.06ml	0.67ml
NH ₃	0.05ml	0.07ml	0.65ml	0.78ml

Amine 용액 제조시 초순수에 ETA(DC Chemical, Extrapure, C₂H₇NO 모노에탄올아민) 및 NH₃(JUNSEI, Extrapure, 암모니아수)을 주입하여 pH를 설정하였다. 표 2는 pH를 설정하는데 있어 초순수에 주입되는 ETA 및 NH₃양이다. 초순수 3.85L에 ETA 및 NH₃을 주입하여 pH를 설정 후 고온반응기에 채워 실험을 준비하였다.

시편의 재원 및 전기화학적 부식 data를 표 3과 4에 표 시하였다.

[표 3] 시편의 재원(함량)

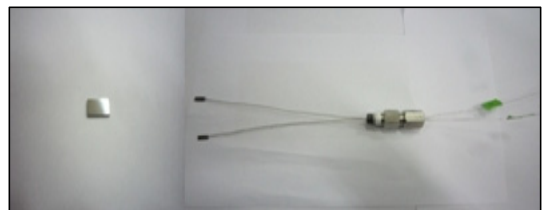
[Table 3] Specification of Test Metal

HEAT NO	LOCATION OR SERIAL NO	CHEMICAL ANALYSIS.23									
		C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo	Ni	V	Cu
P22546	Heat	25	1.07	.012	.003	.23	.08	.03	.14	.005	.14
P22547	Heat	25	1.07	.009	.002	.25	.08	.03	.14	.006	.10
P22548	Heat	24	1.09	.009	.002	.29	.08	.03	.09	.005	.14
P22549	Heat	25	1.08	.013	.003	.26	.11	.04	.13	.004	.13
P22550	Heat	24	1.08	.011	.005	.23	.09	.04	.11	.007	.09
P22551	Heat	24	1.12	.011	.005	.27	.13	.04	.13	.006	.18
P22552	Heat	24	1.08	.012	.001	.26	.19	.05	.12	.006	.16

[표 4] 부식속도에 대한 전기화학적인 등가 및 부식전류 밀도 등가[4]

[Table 4] Electrochemical and Current Density Equivalence with Corrosion Rate

Metal/Alloy	Element/Oxidation state	Density (g/cm ³)	Equivalent Weight	Penetration Rate Equivalent to 1uA/cm ² (MPY)
Pure metals				
Fe	Fe/2	7.87	27.92	0.46
Ni	Ni/2	8.90	29.36	0.43
Cu	Cu/2	8.96	31.77	0.46
Al	Al/3	2.70	8.99	0.43
Pb	Pb/2	11.34	103.59	1.12
Zn	Zn/2	7.13	32.69	0.59
Sn	Sn/2	7.3	59.34	1.05
Ti	Ti/2	4.51	23.95	0.69
Zr	Zr/4	6.5	22.80	0.75



[그림 2] 시편 및 시편전극

[Fig. 2] Test Metal and Electrode

표 3과 4의 탄소강은 SA106.Gr.C 모델이며 0.05~1%의 탄소를 함유하는 철 합금으로 비교적 값이 싸며 탄소 함량, 합금원소, 열처리 등의 간단한 변화에 의해서 넓은 범위의 강도와 경도를 갖는다. 그림 2는 고온반응기에 장착되는 시편전극이다. 시편의 면적은 1.3cm² 으로 가공하여 Connaxfitting에 Spotwelding으로 장착하여 2개당 1쌍

으로 총 3쌍을 고온반응기에 장착하였다. 시편의 분자량은 55.84, 전자 수는 2, 밀도는 7.87g/cm³이 된다[4].

그리고 기준전극으로는 Ag/AgCl 1M KCl을 사용하였다[6].

3.2 실험조건 수립

대기가 수증기를 가질 수 있는 능력은 기온에 의해 결정되며, 그 온도에서 포화수증기압이라고 한다.

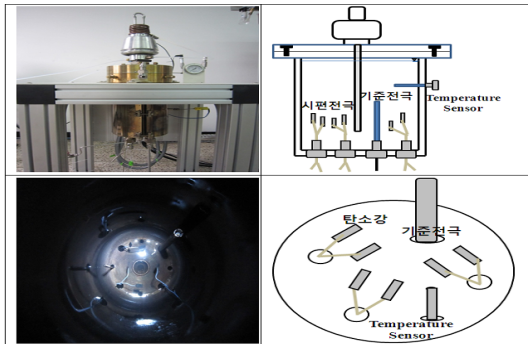
[표 5] 포화수증기압

[Table 5] Evaporation Pressure

온도(°C)	압력(psi)
50	1.7
100	14.7
150	74.3
200	210.8
250	562.2

표 5과 같이 온도를 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C로 설정하여, 온도를 증가시킨 후 압력을 증가시켰다. 온도와 압력에 도달한 후 1시간 동안 안정화시켰다.

3.3 부식시험



[그림 3] 고온반응기와 내부의 실제사진과 모사도
[Fig. 3] High Temperature Reactor and Inside-Diagram

동전위 분극 부식시험(Potentiodynamic Polarization)은 제작한 고온 반응기(유토엔지니어링)와 전압인가장치(AMETEK Solartron, 1470E, USA)를 이용, 부식전류밀도 값을 측정하여 배관의 부식을 측정하는 실험이다[그림3].



[그림 4] 전압인가장치
[Fig. 4] Voltage Application Apparatus

그림 3은 실험 시 사용되는 고온반응기로서 하부에 기준전극(Ag/AgCl 1M KCl)과 시편전극(탄소강)을 일정한 간격으로 장착하였다. 3.85L의 초순수를 넣고 pH(8.5, 9, 9.5, 10)를 달리한 아민용액을 주입 하였다. 온도를 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C 증가시켜 각각의 온도에 따른 포화수증기압을 조절한 후 안정화시켰다. 안정화 후 1mV/sec의 scan속도로 전압인가장치(AMETEK Solartron, 1470E, USA)(그림 4)와 소프트웨어 Multistat를 이용하여 동전위 분극 부식시험 곡선(그림 5(A),(B) 참조)을 작성 하였다. 그로부터 타펠 외삽법을 적용, 부식전류밀도를 구하였다. 부식전류밀도는 그림5(C)와 같이 동전위 분극 부식 시험 곡선상에서 타펠영역을 +방향으로 외삽 시키면 부식전위(E_{corr})로부터 부식전류밀도(I_{corr})를 얻었다. 부식속도식(식14)에 I_{corr}를 대입하여 각각의 용액의 부식율을 구하였다.

$$Corrosion\ Rate\ (MPY) = \frac{128660.67 I_{corr} (A/cm^2) M}{|z| D} \quad (14)$$

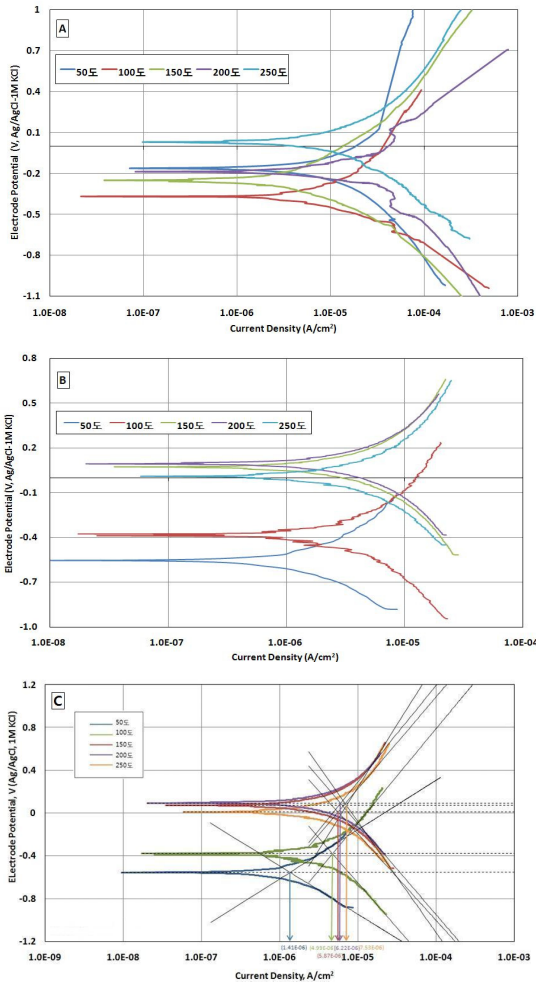
여기서, I_{corr}은 그래프를 타펠 외삽법을 통해 얻어진 부식전류밀도, M은 시편 탄소강의 분자량 55.84 이며, |z|는 시편의 전자수로 2, D는 시편의 밀도 7.87g/cm³이다.

4. 결과 및 해석

4.1 ETA용액의 동전위 분극 부식시험 결과

그림 5는 ETA를 사용한 동전위 분극부식시험의 결과이다 (pH 8.5와 10). 인가한 전압에 대해 수화학적 부식 정도에 따라 환원과 산화전기반응을 대변하는 전류의 음방향 감소와 양방향 증가가 이루어지는 데 직선구간의

외삽에 의해 전류밀도와 부식율이 측정되었다. 두 극단의 pH에서 동전위 분극 곡선은 뚜렷한 차별성을 보였다(A와 B). 이를 계량화하여 표 6에 나타내었다. pH=8.5에서 온도에 따른 부식율의 변화를 살펴보면, 온도에 따라 부식율은 지속적으로 증가하다 150℃일 때 14.14 mils/year의 부식율로 정점을 이루었고 200℃이후 다시 감소하였다. 같은 방법으로 pH=9, 9.5, 10인 ETA 용액에 대한 부식율 값을 분석하면, 150℃에서 pH가 올라갈수록 급격한 부식율을 하락을 보였다 (14.14→3.44 mils/year). pH가 과도하게 높지 않은 한, 강 알칼리 조건은 FAC(Flow Accelerated Corrosion)에서 가장 내부식적 조건으로 알려져 있다.



[그림 5] ETA를 이용한 동전위 분극 부식시험 (A, pH 8.5; B, pH 10)과 타펠외삽법 적용의 예(C)
 [Fig. 5] Example for Potentio-dynamic Polarization Test of ETA and Tafel Extrapolation (A, pH 8.5; B, pH 10)

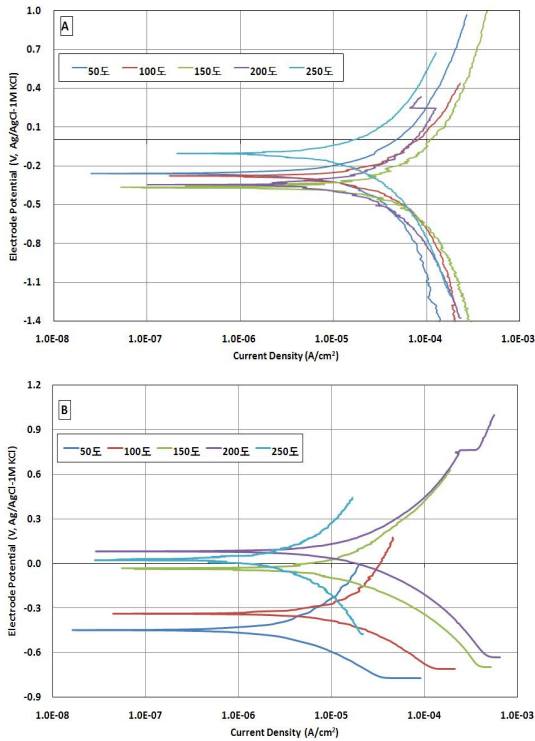
[표 6] ETA를 이용한 동전위 분극 부식시험 후 측정된 부식전류밀도와 부식율

[Table 6] Measured Corrosion Current Density and Corrosion Rate for Potentio-dynamic Polarization Test of ETA

ETA			
pH	Temperature (°C)	I _{corr} (10 ⁻⁵ A/cm ²)	MPY (mils/year)
8.5	50	1.54	7.011
	100	2.84	12.978
	150	3.10	14.141
	200	2.63	11.986
	250	1.95	8.898
9	50	1.31	5.978
	100	2.01	9.153
	150	2.39	10.922
	200	1.90	8.690
	250	1.86	8.500
9.5	50	1.18	5.412
	100	1.51	6.91
	150	1.77	8.114
	200	1.40	6.428
	250	1.45	6.65
10	50	0.141	0.646
	100	0.499	2.282
	150	0.753	3.446
	200	0.622	2.846
	250	0.587	2.686

4.2 NH₃용액의 동전위 분극 부식시험 결과

pH 8.5와 10 인 NH₃ 용액을 제어제로 첨가했을 때 분극 부식곡선은 그림 6에, 부식율 값은 표 7에 정리하였다. 타펠의 외삽법으로 측정한 I_{corr}는 log scale의 전류밀도로 10⁻⁵~10⁻⁶ 범위에 위치하여 비교적 높은 부식율을 나타내었다. 암모니아는 환원성 환경에서 아민 해리상수가 25℃의 경우 9.24, 100℃에서 7.38 정도이다. 온도가 올라가면 급격히 철이 접촉하고 있는 용액의 환원성이 저하되면서 부식(Fe₂O₃)이 촉진되며 pH가 낮아지면서 산화 피막의 용해성이 증가하여 부식이 가속화된다. 예측된 바와 같이 pH가 낮을수록 철표면의 보호성 피막(Fe₃O₄)이 깎여 나감으로 부식반응이 촉진되었고 높은 pH인 10정도로 이동할수록 피막의 안정성이 증가하여 부식이 진정되었다. ETA와 마찬가지로 150℃에서 최대부식율을 보이며 pH 8.5-10 구간에서 pH가 높아지면 부식이 억제되는 경향을 보였다.



[그림 6] NH₃를 이용한 동전위 분극 부식시험 (A, pH 8.5; B, pH 10)

[Fig. 6] Potentio-dynamic Polarization Test for Ammonia (A, pH 8.5; B, pH 10)

[표 7] NH₃를 이용한 동전위 분극 부식시험 후 얻은 부식전류밀도와 부식율

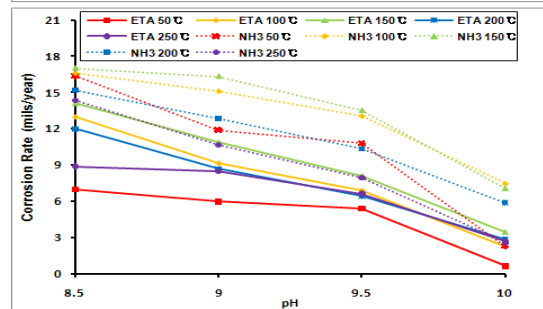
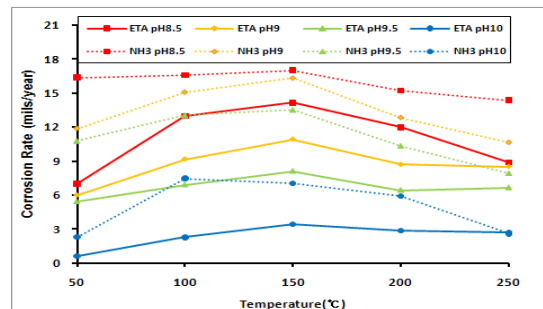
[Table 7] Measured Corrosion Current Density and Corrosion Rate for Potentio-dynamic Polarization Test of Ammonia

pH	NH ₃		
	Temperature (°C)	I _{corr} (10 ⁻⁵ A/cm ²)	MPY (mils/year)
8.5	50	3.58	16.378
	100	3.62	16.57
	150	3.72	17.016
	200	3.32	15.198
	250	3.14	14.376
9	50	2.61	11.89
	100	3.31	15.09
	150	3.58	16.33
	200	2.81	12.84
	250	2.33	10.65
9.5	50	2.36	10.79
	100	2.85	13.046
	150	2.95	13.52
	200	2.26	10.356
	250	1.74	7.954

10	50	0.500	2.29
	100	1.63	7.48
	150	1.54	7.062
	200	1.29	5.894
	250	0.568	2.602

4.3 NH₃ 및 ETA의 부식을 비교

그림 7에 암모니아와 ETA를 pH제어제로 각각 사용했을 때의 FAC 부식을 pH 및 온도를 매개변수로 하여 도시하였다. 온도에 따른 부식율은 150°C를 기점으로 중형상을 보이며 pH에 대해서는 부식율이 pH 증가에 반비례함을 확인하였다. 전체적 비교를 통하여 같은 pH와 온도에서 ETA의 부식율이 NH₃에 비해 낮았으며 NH₃ 부식율의 10-50% 수준이었다.



[그림 7] 온도(A)와 pH(B)에 따른 ETA와 NH₃의 부식을 비교

[Fig. 7] Comparison of Corrosion Rate between ETA and Ammonia due to Temperature (A) and pH (B)

한편, 온도에 따라 부식율이 변하는 현상을 설명하기 위해 아민의 pKa 값을 비교해 보았다. 50°C에서 ETA와 암모니아의 pKa는 각각 8.81, 8.54 정도이며 150°C에서는 6.80, 6.48로 감소하며 250°C가 되면 5.50, 5.14로 급격히 줄어든다.

온도에 따른 중성 pH 값은 위의 온도에서 각각 6.64, 5.82, 5.60으로 변화한다. 온도증가에 따른 부식경향은 앞에서 언급한 대로 알칼리성이 약해지며 산화피막의 용해

성이 증가, 부식을 촉진하는 것으로 알려져 있다. 그러나 250℃이상의 고온에서는 오히려 부식율이 상온 수준으로 감소하게 되는 데 이는 아민의 완충강도(buffer intensity)와 밀접한 관계가 있다고 사료된다. 즉 이전 연구에서 이론적으로 결정된 buffer intensity는 다음의 식(15)로 정리된다.(12)

$$\beta = \frac{d C_B}{d pH} = 2.3 \left\{ \frac{[H^+]K_a}{([H^+] + K_a)^2} B_T + [OH^-] + [H^+] \right\} \quad (15)$$

여기서 β 는 버퍼강도이며 C_B 는 총 아민농도, K_a 는 아민의 해리상수이며 온도의 함수이다. 온도가 200℃ 이상으로 상승하면 물의 중성 내지 산성화로 부식 가속화 환경이 조성되지만 pKa (아민의 해리도)도 동반 감소하여 FAC 속도를 늦추는 효과가 생긴다. 이를 완충액 강도에 의한 부식조절이라고 말할 수 있는 데 식(15)를 미분하여 완충강도를 최대화하는 조건을 구해 보면 $pH \approx pK_a$ 일 경우이다. 즉 pH와 pKa gap이 작아지면 용액의 온도에 따른 완충효과가 증대하여 pH 감소에 따른 부식화를 억제하게 된다. 해당 연구에서 제시한 pH(T) 범위는 $pK_a \pm 0.5$ 수준이다.(12)

5. 결론

pH 8.5~10, 온도 50~250℃의 조건에서 두 pH조절제 ETA와 NH₃에 대하여 타펠외삽법으로 부식전류밀도(corrosion current density)를 구하여 부식율(corrosion rate)을 측정·비교하였다. ETA 용액의 부식율이 NH₃보다 10~50% 낮았고, pKa의 함수인 완충강도가 더 우수하기 때문에 설명될 수 있었다. 부식율은 임의의 아민에 대하여 pH 증가시 감소하였고 온도에 대해서는 150℃에서 최대인 중형상의 값으로 측정되었다.

References

- [1] Wan young Mang, Byung sun Choi, Ja Won Youn, Duck won Kang, "Water Chemistry in NPP Handbook", Dong Hwa, pp. 120-125, NOV, 2009.
- [2] In H. Rhee, "Research on the base technology of water chemistry for operation and maintenance of Steam/Water Circulation System in the Electric Power Plants", SCH univ, KETEP, AUG, 2010.
- [3] Eun-Sun jeong, "The Characteristics of Cation Exchange

& Regeneration of Amines", SCH univ, FEB, 2009.

- [4] Denny A. Jones, "Principes and prevention of corrosion". Dong Hwa, pp. 27-106, JAN, 2004.
- [5] Yong-su Park, "Metal Corrosion", pp. 55-75, APR, 1995.
- [6] Dong jin Lee, Ho sang Choi, "Electrochemical surveying", AJIN, pp 63-81, JUL, 2002.
- [7] Kyu Hwan Lee, Myungchul Sin, "Electrochemical Corrosion Characteristics of the Intermetallic Compound NiTi from Pure Metals", Journal of Korean. Society of Analytical Science Vol.5, No.1, pp 97-100, 1992.
- [8] Hong Ro Lee, "Corrosion Rate measurements of Welded parts of Stainless Steel using Electrochemical Methods", Korean institute of Metals and Materials Vol.25 No.1, pp.17-20, JAN, 1987.
- [9] Soo-Sam Kim, "The Effect of Flushing Solutions on Electrokinetic Remediation of Ferrous Soil Contaminated by lead", korean Society of soil and Groundwater Environment, Vol.9, No.1, pp 54-62, 2003
- [10] Turner, C., et al., "New Insights into Controlling Tube-Bundle Fouling Using Alternative Amines", 4th CNS International Steam Generator Conference, Canada, 2002.
- [11] Cobble, J. and Turner, P., "PWR Advanced All-Volatile Treatment Additives, By-products, and Boric Acid", EPRI, TR-100755, 1992.
- [12] In H. Rhee, "Selection Parameters for Secondary pH control Agent in PWR", Steam Generator Secondary Side Management Conference, 2010.

권혁준(Gwon Hyuk Jun)

[정회원]



- 2009년 2월 : 순천향대학교 에너지환경공학과 (공학석사)

<관심분야>
수질관리, 수처리

이 인 형(In Hyoung Rhee)

[정회원]



- 1990년 2월 : Cornell University 토목환경공학(공학석사)
- 1996년 8월 : Carnegie Mellon University 토목환경공학(공학석사)

<관심분야>
수질관리, 수처리, 계면화학

박 병 기(Byung Gi Park)

[정회원]



- 1993년 2월 : 서울대학교 원자핵공학과 (공학석사)
- 1999년 2월 : 서울대학교 원자핵공학과 (공학박사)

<관심분야>
수질관리, 수처리

안 현 경(Hyun Kyoung Ahn)

[정회원]



- 2001년 2월 : 순천향대학교 일반대학원 화학공학과(공학석사)

<관심분야>
수질관리, 수처리

조 대 철(Dae chul Cho)

[정회원]



- 1985년 2월 : 서울대학교 화학공학과(공학사)
- 1996년 2월 : Purdue Univ. (공학박사)
- 2003년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 에너지환경공학과 부교수

<관심분야>
바이오계면현상, 생물학적 수질대기환경처리, 토양정화

송 찬 호(Song Chan Ho)

[정회원]



- 2010년 2월 : 순천향대학교 에너지환경공학과 (공학사)

<관심분야>
수질관리, 수처리