



KR9800551

KAERI/RR-1806/97

원자력 기반 연구

Basic Research for Nuclear Energy

Advanced Amines를 이용한 수화학기술 개발

Water Chemistry Technology Development
Using Advanced Amines



한국원자력연구소

29 - 41

제 출 문

한국원자력연구소 소장 귀하

본 보고서를 1997년도 기관고유사업 “원자력 기반연구” 과제 (단위과제 “Advanced Amines를 이용한 수화학기술 연구”)의 연차보고서로 제출합니다.

1998년 1월

과제책임자 : 성 기 응

참 여 자 : 나 정 원

조 영 현

김 광 락

구 제 휴

감 수 위 원 : 조 기 수

요 약 문

I. 제 목

Advanced Amines를 이용한 수화확기 기술 개발

II. 연구의 목적 및 중요성

원전 이차계통 재질의 건전성 확보를 위해서는 부식을 최소화하여야 하며, 이를 위해서 PWR 이차계통수 pH는 $7.2 \pm$ 로 정밀하게 유지되어야 한다. 국내 PWR 이차계통수 pH 제어제로 사용중인 Ammonia는 높은 휘발도에 기인하여 pH 제어 상에 단점을 나타내고 있으며, 이를 대체할 수 있는 Advanced Amines의 적용이 필요하다. 한편, 계통수용 원수 중에는 계통수의 pH에 영향을 미치는 용존 유기물들이 함유되어 있으며, 이들은 원수처리 단계에서 제거되어야 한다.

본 연구에서는, Advanced Amines의 적용방향을 도출하고 용존 유기물들을 효율적으로 제거할 수 있는 분해반응을 고찰하고자 하였다.

III. 연구의 내용 및 범위

Advanced Amines의 적용배경과 타당성을 검토하고, 기존의 Ammonia 및 외국 PWR에서 적용중인 Morpholine, AMP, ETA 및 MPA를 대상으로 pH 제어제 특성들을 평가하여 적용방향을 제시하는 한편, 원수 중의 용존 유기물들이 계통수 pH에 미치는 영향을 해석하고 이들을 제거할 수 있는 광-촉매 분해반응 특성을 고찰하였다.

IV. 연구결과 및 활용에 대한 건의

- 원전 이차계통에서는 IGA/SCC나 Pitting 또는 FAC 등 계통 건전성에 대한 예기치 못한 사고가 유발되고 있다. 계통설비의 부식손상과 성능손실의 최소화 및 신뢰성과 경제적 효과의 최대화를 위해서는, 증기발생기, 터빈, 응축기 등을 비롯한 모든 부위의 계통수 pH가 보다 정밀하게 제어되어야 한다.

- 국내 PWR 이차계통수 pH 제어제로 사용중인 Ammonia는 휘발성이 커서 증기상에 더 머물고 젖은 증기영역 내의 잔류량이 작아 FAC 유발확률 등이 높고 복수탈염기의 효과적 작동에 어려움을 수반되고 있다. 이를 대체하여 적용되고 있는 Advanced Amines는 부식생성물의 이동과 FAC를

현저히 감소시키며 비용-효과에서도 유용한 pH 제어제의 특성을 보이고 있다.

- Amine의 주요 pH 제어제 특성은, 염기세기(K_b), 상대휘발도(RV)와 분배계수(K_d), 열분해를 및 계통설비에 미치는 영향 등이 있다. 선정된 Advanced Amine의 적용을 위해 주요 pH 제어제 특성들을 비교 평가하였다.

- Amine의 염기세기 특성은 MPA나 AMP 또는 ETA가, 분배계수 특성은 MPA나 Morpholine 또는 ETA가 낮고, 열분해 특성은 AMP를 제외하는 것이 바람직하며, 염기세기와 분배계수 및 열 안정성을 모두 고려한다면 MPA가 가장 좋은 것으로 나타났다. 한편, 젖은 증기영역 보호 및 저온영역 급수부위의 요구농도 만족을 위해서는 ETA에 MPA나 Morpholine을 소량 혼합하는 방향이 바람직할 것으로 판단되었다.

- 이차계통수의 용존 유기산이 pH에 미치는 영향을 해석하기 위하여, 용존 유기물의 최종 산화생성물인 이산화탄소와 Carbonic Acid, Bicarbonate, Carbonate 간의 열역학적 평형에 대해 계산한 결과, 극미량의 용존 유기물에 의해서도 계통수의 전도도 상승이나 pH 감소가 수반됨을 확인하였고, 전도도 계산값은 Salicylic Acid의 광-촉매 산화로 생성된 Carbonic Acid에 대한 실험값과 잘 일치하였다. 이로서, 광-촉매 반응이 수중의 산화성 용존 유기물의 열역학적 평형에 대한 간접적 측정에 유용함을 확인하였다.

- 이차계통수의 용존 질소-함유 유기물이 pH에 미치는 영향을 살펴보기 위하여, Ammonia, Morpholine, AMP 및 ETA를 대상으로 광-촉매 분해반응 실험을 수행한 결과, Ammonia를 제외한 Amine의 pH가 산성화된 후 다시 염기화되었고, Ammonia의 pH는 9.0에서 7.4로 산성화되었으며, AMP의 TOC는 지연현상을 보였다. 이러한 Amine들의 광-촉매 분해특성은 원수 중에 용존 Amine류 같은 질소-함유 유기물의 분해공정 및 열분해 특성에 대한 열역학적 해석에도 유용함을 확인하였다.

결론적으로, 국내 PWR 이차계통수 pH 제어제로 적용할 수 있는 Advanced Amine으로는 MPA 단일 Amine계 및 ETA+MPA(또는 Morpholine) 혼합 Amine계가 바람직하고, 원수 중 용존 유기물이 계통수 pH에 영향을 미침과 그들을 제거하는 데에 광-촉매 분해가 유용함을 확인하였다.

Summary

I. Project Title

Water Chemistry Technology Development Using Advanced Amines

II. Objective and Importance of the Project

In order to minimize corrosion of PWR secondary system components, cycle pH should be maintained within the range of 7.2 ± 0.2 . Since ammonia, used as a pH control agent at domestic PWRs, has shown disadvantages due to its high volatility, it is necessary to apply better amines alternatively. On the other hand, dissolved organic impurities in the system water should be removed during their purification stage, since they have a negative effect on cycle pH,

In this research, the direction for advanced amine system application and an efficient decomposition process for removal of dissolved organics were studied.

III. Scope and Contents of Project

In order to choose an available amine system, the background and feasibility of advanced amine application for secondary system water pH control were reviewed, and the main characteristics of ammonia, morpholine, AMP, ETA and MPA as pH control agents were evaluated, and the effect of dissolved organics on pH and the characteristics of photocatalytic decomposition for removal of them were investigated.

IV. Results and Proposal for Applications

- Since some unexpected accidents due to FAC, IGA/SCC or pitting in the PWR secondary system have often occurred, pHs of the system water around steam generator, turbine, condenser, etc. should be controlled more carefully in order to minimize corrosion attacks and system performance loss and to maximize reliability and economic effectiveness of the system.

- Ammonia, which has been used as a pH control agent in the

secondary system of domestic PWRs, is very volatile and tends to stay with the steam phase rather than water phase, resulting in very little protection in wet steam areas where FAC is a serious concern, including difficulties with effective operation of condensate polishers. While, advanced amines recently applied have shown their available characteristics for reduction of corrosion product transport and increasing cost-benefit effectiveness.

- Main characteristics of amine as a pH control agent are its base strength(K_b), relative volatility(RV), distribution coefficient(K_d) and thermal decomposition rate including effects on plant system and component. The characteristics of the selected advanced amines were evaluated and compared for their application at domestic PWRs. The results showed that the base strength and the distribution coefficient of MPA, AMP or ETA were better, but the thermal decomposition rate of AMP was relatively high, and a single amine system of MPA was thought to be available. In view of protection of wet steam area and requirement of low temperature feedwater pH, a mixed amine system of ETA with MPA (or Morpholine) would be more available for secondary system water pH control.

- In order to investigate the effects of dissolved organic acids on pH in an aqueous solution, the thermodynamic equilibrium between carbonic acid, carbonate, bicarbonate and carbon dioxide was calculated. With only extremely small quantities of organic acids, the conductivities of the aqueous solution was shown to be decreased, while the pH increased. The calculated values of conductivities well agreed with the measured values obtained from photocatalytic oxidation of salicylic acid. This meant that photocatalytic reaction would be available for indirect measurement of thermodynamic equilibrium of dissolved oxidative organics in an aqueous solution. On the other hand, the experimental result of photocatalytic reactions of dissolved nitrogen containing organics such as the amines selected above showed that it would also be an available process for decomposition of dissolved organics.

목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 본 론	3
제 1 절 PWR 이차계통수 pH 제어를 위한 Advanced Amines 적용배경 ..	3
1. Advanced Amines 적용의 경험	3
가. PWR 이차계통 부식과 pH 제어	3
나. Ammonia를 pH 제어제로 적용한 경험	4
다. Morpholine을 pH 제어제로 적용한 경험	5
라. Advanced Amines 적용기술의 도입	5
2. Advanced Amines 적용의 타당성	7
가. 탄소강의 부식	7
나. Flow-Assisted 부식	7
다. 부식제어에 소요되는 비용	10
3. Advanced Amines의 성질 및 고려인자	12
가. 염기세기	12
나. 퍼센트 이온화에 대한 농도의 영향	12
다. Kb 및 pHt에 대한 온도의 영향	14
라. Amine의 이온화에 대한 다른 이온들의 영향	14
마. 상대휘발도 및 분배계수	17
바. 온도의 영향	18
사. 농도의 영향	18
아. 열 안정성	21
4. 국내 원전 이차계통 pH 제어제 적용을 위한 접근방향	26
제 2 절 Advanced Amines의 pH 제어제 특성 및 적용 방향	28
1. Advanced Amines의 온도에 따른 pH 제어제 주요특성 데이터	28
2. Advanced Amines의 온도에 따른 염기세기 및 pH 특성	28
가. Amins의 pH 특성과 염기세기	28
나. Advanced Amins의 온도에 따른 염기세기 특성	34

3. Advanced Amines의 온도에 따른 증기상-액상 간의 분배계수	34
가. Amines의 상대휘발도와 분배계수	34
나. Amines의 온도에 따른 증기상-액상간 분배계수 특성	34
4. Advanced Amines의 열분해 특성	36
가. Amine 열분해의 pH 제어제 특성에 미치는 영향	36
나. Amine의 고온조건 하에서의 열분해 특성	36
5. Advanced Amines의 계통설비에 대한 영향 및 가격	39
가. Advanced Amines의 계통설비에 대한 영향	39
나. Advanced Amines의 가격	42
6. Advanced Amines의 적용방향	43
가. 단일 Amine계의 적용방향	43
나. 혼합 Amine계의 적용방향	43
제 3 절 Advanced Amine의 pH 제어에 미치는 용존 유기물의 영향 및 광-축매 분해특성	44
1. PWR 이차계통수에 미치는 용존 유기물의 영향	44
가. Carbonic Acid의 열역학적 평형특성	47
나. 수용액 내 Carbonic Acid의 평형특성 실험방법	50
다. 수용액 내 Carbonic Acid의 평형특성 실험결과 및 고찰	50
2. 수중 용존 유기물 분해를 위한 광-축매 반응	59
가. 광-축매 반응의 개요	59
나. 광-축매 반응기구	60
다. 광-축매 반응에 의한 용존 유기물의 분해현상	64
3. 수중 용존 유기산의 광-축매 분해특성	66
가. 유기산의 광-축매 분해반응 실험방법	66
나. 유기산의 광-축매 분해반응 실험결과 및 고찰	68
4. 수중 용존 Amine 류의 광-축매 분해특성	71
가. 질소-함유 유기물의 광-축매 분해현상	71
나. Advanced Amine류의 광-축매 분해반응 실험결과 및 고찰	73
제 3 장 결 론	77
참 고 문 헌	79

표 목 차

Table 2.1.1. Comparison of Amines [4].	6
Table 2.1.2. Cost of Plant Improvement to Reduce Corrosion Product Transport [4].	11
Table 2.1.3. Measured and Predicted Amine Decomposition (%) [4].	22
Table 2.1.4. Average Decomposition Products Concentrations Generated in the Model Boiler Feedwater Heater (ppb) [4].	22
Table 2.2.1. Relative Equivalent Costs of Advanced Amines.	42
Table 2.3.1. Equilibrium Properties for Carbonic Acid System.	49
Table 2.3.2. Limiting Ionic Conductance of the Ions ($\text{Siemens} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$). ...	49
Table 2.3.3. Equilibrium Concentrations (molal) of Dissolved Carbon Species as a Function of CO_2 Partial Pressure at 25°C	51
Table 2.3.4. Equilibrium Concentrations (molal) of Dissolved Carbon Species as a Function of CO_2 Partial Pressure at 25°C (continued).	52
Table 2.3.5. Equilibrium Concentrations (molal) of Dissolved Carbon Species as a Function of CO_2 Partial Pressure at 25°C (continued).	53
Table 2.3.6. Reactions Which Generate Radicals at the Illuminated Electrolyte-Semiconductor Interface [33].	65

그 립 목 차

Fig. 1.1.1. Advanced amine control experience in U.S. PWRs [4].	2
Fig. 2.1.1. Iron Solubility (magnetite) at 250 °C vs. pH [4].	8
Fig. 2.1.2. Flow Assisted Corrosion of Carbon Steel at 198°C vs. pH _t [4].	9
Fig. 2.1.3. Effect of Concentration on Ionization of Amines [4].	13
Fig. 2.1.4. Effect of Temperature on pK _b [4].	15
Fig. 2.1.5. Effect of Other Ions on the Ionization of ETA [4].	16
Fig. 2.1.6. K _d Constants vs. Temperature [4].	19
Fig. 2.1.7. RV vs. Concentration for ETA and Quinuclidine [4].	20
Fig. 2.1.8. Effect of Organic Acids on pH _t at SG Blowdown, 1.5 ppm ETA in Feedwater (Neutral pH _t = 5.66) [4].	24
Fig. 2.1.9. Effect of Organic Acids on pH _t at RSG MS Blowdown, 1.5 ppm ETA in Feedwater (Neutral pH _t = 5.66) [4].	25
Fig. 2.1.10. Effect of Organic Acids on pH _t at OTSG MS Blowdown, 1.5 ppm ETA in Feedwater (Neutral pH _t = 5.66) [4].	27
Fig. 2.2.1. pH, pK _a , pK _b , Log RV and Log K _d of Ammonia in an Aqueous Solution at 25~300 °C.	29
Fig. 2.2.2. pH, pK _a , pK _b , Log RV and Log K _d of Morpholine in an Aqueous Solution at 25~300 °C.	30
Fig. 2.2.3. pH, pK _a , pK _b , Log RV and Log K _d of AMP(2-Amino- 2-methylpropanol) in an Aqueous Solution at 25~300 °C.	31
Fig. 2.2.4. pH, pK _a , pK _b , Log RV and Log K _d of ETA(Ethanolamine, 2-Aminoethanol) in an Aqueous Solution at 25~300 °C.	32
Fig. 2.2.5. pH, pK _a , pK _b , Log RV and Log K _d of MPA(3-Methoxy- propylamine) in an Aqueous Solution at 25~300 °C.	33
Fig. 2.2.6. pK _b of Ammonia, Morpholine, AMP, ETA and MPA at 25~300 °C.	35
Fig. 2.2.7. Log K _d of Ammonia, Morpholine, AMP, ETA and MPA at 25~300 °C.	37
Fig. 2.2.8. Measured and Predicted Amine Decomposition (%) [EPRI].	38
Fig. 2.2.9. Average Decomposition Products Concentrations Generated	

under Low Oxygen Concentration in the Model Boiler Feedwater Heater (ppb) [4].	40
Fig. 2.2.10. Average Decomposition Products Concentrations Generated under Low Oxygen Concentration in the Model Boiler Feedwater Heater (ppb) [4].	41
Fig. 2.3.1. Transport of Organics in the High-Temp. Water System.	46
Fig. 2.3.2. Schematic Diagram of Photo-Oxidation Cell with UV Lamp.	46
Fig. 2.3.3. Specific Conductivity of Aqueous CO ₂ Solution.	54
Fig. 2.3.4. pH of Aqueous CO ₂ Solution.	55
Fig. 2.3.5. Apparent Distribution Coefficient of Aqueous CO ₂ Solution.	57
Fig. 2.3.6. Specific Conductivity of Aqueous CO ₂ Solution by Using Salicylic Acid.	58
Fig. 2.3.7. Schematic Photoexcitation in the Solid Followed by De-excitation Events [20].	61
Fig. 2.3.8. Kolbe Reaction Scheme of Carboxylate at the Anode of an Electrolysis Cell.	67
Fig. 2.3.9. Schematic Diagram of Reactor Assembly.	67
Fig. 2.3.10. pH Variation of the Photocatalytic Reaction of Carboxylic Acid.	69
Fig. 2.3.11. TOC Variation of the Photocatalytic Reaction of Carboxylic Acids.	70
Fig. 2.3.12. pH Variation of the Photocatalytic Reaction of Amines and Ammonia.	75
Fig. 2.3.13. TOC Variation of the Photocatalytic Reaction of Amines.	76

제 1 장 서 론

PWR 원전 이차계통 설비재질의 부식은, 재질특성과 온도 및 용력과 같은 비-수화학적 요인과 더불어, 주로 계통수의 pH와 전기화학전위(ECP, Electro-Chemical Potential) 및 특수한 화학종 등과 같은 수화학적 요인들에 의해 영향을 크게 받는다. 계통수의 pH는 Intergranular Attack/Stress Corrosion Cracking (IGA/SCC) 및 Pitting을 포함하는 몇가지 다른 형태의 부식에 강하게 영향을 미치며, 높은 pH (염기성 조건) 또는 낮은 pH (산성조건) 하에서는 IGA/SCC의 속도가 가속된다.

재질 금속표면에서의 산화와 환원조건의 세기를 나타내는 ECP는 부식의 발생과 속도에 강하게 영향을 미치며, ECP의 증가로 인해 산화조건이 형성될 때에는 증기발생기 세관합금의 이차측 SCC가 촉진되는 경향을 보인다. 어떤 특수한 화학종들의 pH와 ECP에 미치는 영향 또한 세관합금의 부식을 촉진하기도 한다. 이차계통 수화학에 중요한 영향을 미치는 Balance of Plant(BOP) 설비의 부식형태중 하나인 탄소강 파이프와 튜브의 Flow-Assisted Corrosion(FAC)은 계통수내의 pH 및 산소함량에 의해 영향을 받으며, 동합금에 대한 Ammonia attack은 주로 Ammonia 및 산소농도에 의해 영향을 받는다.

따라서, PWR 이차계통 설비의 부식손상과 성능손실을 최소화하고 계통의 신뢰성과 경제적 효과를 최대화하기 위해서는, 증기발생기, 터빈, 응축기, 급수가열기, 습분분리기 재가열기 및 파이핑을 포함하는 모든 계통설비 주위에서의 계통수 pH가 보다 정밀하게 제어되어야 한다.

PWR 이차계통수의 pH는 운전온도에서 약 7.2 근처로 유지되고 있으며, 국내 원전에서는 pH 제어제로 Ammonia가 사용되고 있다. Ammonia는 1970년대부터 대부분의 PWR에서 사용되어 왔으나, 매우 휘발성이 강하여 증기상에 머물러는 경향이 크기 때문에, 젖은 증기영역 내에서 잔류하는 양이 작게 되며 심각한 FAC가 유발된다. 이차계통내에서 부식생성물의 이동을 현저하게 줄이기 위해 Ammonia를 많이 사용하는 경우에는 HOH 형태의 복수탈염기는 작동기간이 줄어들기 때문에 경제적이지 못하다.

이차계통 pH 제어에 대한 Ammonia의 증기상-물상간 분배특성을 비롯한 부수적 취약점을 대체하기 위하여, 1986년 Morpholine을 사용하려는 연구가

수행되었으며 [1, 2], 이를 적용한 PWR에서는 급수내 부식생성물의 이동이 Ammonia의 pH 제어에 비해 약 반으로 감소되었음을 보였다. 이후 지난 10여년간 많은 PWR들이 Morpholine 제어로 전환하여, 최근에는 약 31기의 미국 PWR과 36기의 프랑스 PWR에서 적용되고 있다. EPRI는, Morpholine의 경험을 바탕으로 다른 Amine들에 대한 pH 제어특성을 평가하여 Advanced Amine들을 선정하고 [3], 현재 약 46기의 미국 PWR에 적용하고 있다 (Fig. 1.1.1 참조).

한편, 새로운 Amine의 현장적용에 대한 외국의 사례들을 국내 원전에 적용하기 위해서는, 그 원전의 원자로 운전이력과 계통재질 및 수화학 조건들이 고려되어야 한다.

본 연구에서는, Advanced Amine들의 pH 제어특성을 평가하여, 국내 PWR 이차계통수의 pH를 보다 정밀하게 제어할 수 있는 Advanced Amine의 적용방향을 도출하였고, 계통수의 원수 중에 함유된 용존 유기물이 Advanced Amine의 계통수 pH 제어에 미치는 영향과 이를 제거하기 위한 광촉매 분해특성을 고찰하였다.

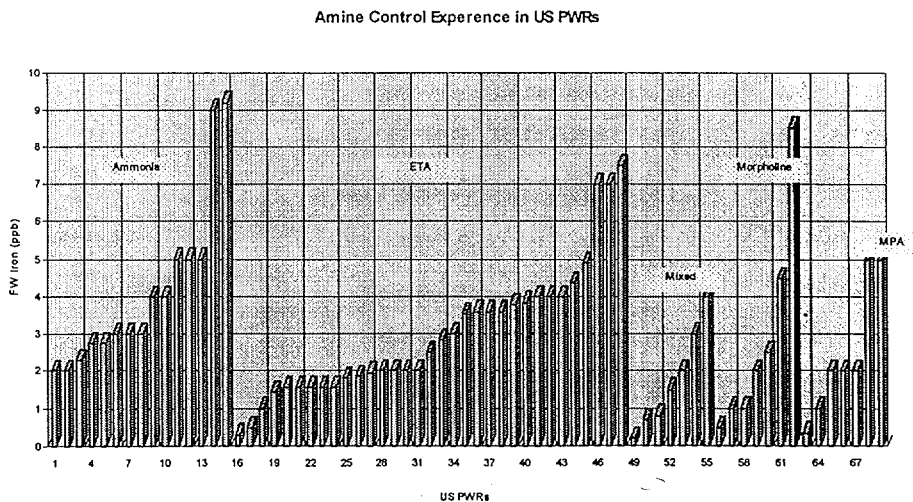


Fig. 1.1.1. Advanced amine control experience in U.S. PWRs [4].

제 2 장 본 론

제 1 절 PWR 이차계통수 pH 제어를 위한 Advanced Amines 적용의 배경

본 절에서는, PWR 원전 이차계통 pH 제어를 위한 Advanced Amines의 적용경험, 타당성과 고려인자 및 국내 PWR 이차계통수에 적용을 위한 접근방향을 정립하였다.

1. Advanced Amines 적용의 경험

PWR 이차계통 부식의 주요인자인 pH 제어와 Ammonia와 Morpholine 적용경험을 근거로 한 Advanced Amines의 적용배경은 다음과 같다 [4].

가. PWR 이차계통 부식과 pH 제어

PWR 이차계통의 부식에 수반된 직접적 및 간접적 사항은 다음과 같다.

- 부식생성물들은 증기발생기 세관/관-지지대(tube/tube support) 교차점 및 세관/관판(tube/tube sheet)의 틈새들과 같은 순환형 증기발생기(Recirculating Steam Generator, RSG)의 낮은 유속 및 제한된 유속 영역 내에서, 그리고 관판과 같은 수평 표면에 누적된다.

- Sodium, Chloride 등과 같은 이온성 불순물은 이 슬러지(sludge) 더미 내의 대량수(bulk water) 농도보다도 훨씬 더 농축되고, 국부영역 내에 심각한 부식성 조건을 야기한다.

- Flow-Assited Corrosion(FAC)은 PWR에서 고압증기 추출라인의 예기치 못한 사고를 유발하고, 강제적 운전중지 및 심각한 개인안전 사고 등을 야기하여 왔다.

- 부식생성물은 유량-계측 벤투리 관(Flow-Measuring Venturis)을 덮어서 보정곡선을 바꿔놓게 되어 불필요한 출력감소 현상을 야기한다.

- RSG 내에 누적된 부식생성물의 영향을 최소화하기 위하여, 대부분의 현장에서는 계획예방 정지기간 중에 슬러지 세척(sludge lancing)을 수행하고 있다. 그러나 이 절차들은 값이 비싸며 상당한 양의 폐기물을 생성하는 동시에 임계로 시간(critical path time)을 소모시킬 수도 있다.

- 부식생성물은 여과계통의 운전비용을 증가시키며, 복수탈염기 계통 내 이온교환의 동역학적 진행을 방해한다.

- 관류형 증기발생기(Once-Through Steam Generator, OTSG)를 보유한 PWR에서는 누적된 부식생성물이 증기발생기를 가로지르는 압력강하를 증가시켜서, 궁극적으로는 출력손실 및 증기발생기 세정의 필요성을 초래한다.

- RSG를 보유하는 PWR에서는 조밀하게 들어붙은 판 스케일(scale)이 증기압력의 손실을 초래하고 있다.

- 누적된 부식생성물을 제거하기 위한 화학세정은 유난히 비싸며, 현장 설비의 부식을 가속화하는 위험성을 다소 지니고 있다.

위 문제들과 관련되는 직접 및 간접비용-효과 때문에, 증기발생기로 부식생성물이 이동하는 것을 감소시키는 방법은 적용한다는 것은 발전소의 장기간 건전성 및 증기발생기 수명의 유지라는 측면에서 주요한 이익을 제공할 수 있다.

PWR 원전 이차계통 설비의 부식을 최소화하기 위해서는 이차측 계통수의 pH에 대한 제어가 필수적이다. 전형적으로 복수기/급수 train의 대부분을 차지하는 탄소강(Carbon Steel)의 부식은 pH, 온도, 증기의 품질 및 산소 농도 등의 많은 인자들에 의해 제어된다. 탄소강 부식률은 이차계통 전 영역에서의 pH 증가로 감소시킬 수 있으며, 일반적으로 실온에서의 pH가 대략 10.0일 때 최소로 되고 [5], 이 pH는 경제적으로 전 휘발성 처리 (All-Volatile Treatment, AVT)를 수행할 수 있는 pH 범위보다 높다. 현장 특유의 pH 상한은 대개의 경우 화학약품 가격, 탈염기와 또는 취출수 재생빈도 등의 경제적 고려인자들이나 구리 이동 등의 다른 인자들에 의해 결정된다.

원전 이차계통 설비부식을 제어하는 주요한 인자가 pH이며, pH는 pH 제어제(Control Agent)에 의해 제어된다.

나. Ammonia를 pH 제어제로 적용한 경험

1970년대 초기부터 대부분의 PWR에서는 이차계통수 pH 제어를 위하여 Ammonia를 사용하여 왔다. 급수 pH_{25°C}는 전형적으로 회로 내의 구리(Cu) 준위에 의존하여 8.8 및 9.2로 유지되어 왔다. Ammonia는 매우 휘발성이 강해서 액상에서와는 대조적으로 증기상에 머물려는 경향이 있다. 결과적으로, FAC가 심각하게 일어나고 있는 젖은 증기(Wet Steam) 영역 내에 잔류되는 Ammonia의 양은 아주 적다. 현저한 부식생성물 이동의 감소를 위해

Ammonia를 높은 준위로 증가시키면 복수탈염기를 효과적으로 작동하는 데에 어려움이 따른다. 대부분의 원전은 Ammonia Break를 통해 허용할 수 없을 정도로 Sodium 누출이 증가하지 않은 채로 작동될 수 없었다. HOH 형태를 지닌 복수탈염기의 작동은 높은 Ammonia 농도에서 탈염기 작동시간이 매우 짧기 때문에 경제적으로 타당하지 못하다.

다. Morpholine을 pH 제어제로 적용한 경험

1986년에 이차계통 pH를 보다 정밀하게 제어하기 위해 Ammonia를 대체하여 Morpholine을 사용하려는 연구가 수행되었다 [1, 2]. Morpholine은 이미 미국 PWR 한 호기에서 기동 후 pH 제어를 위해 사용되었다. 유사한 호기와 비교할 때, 이 호기에서는 증기발생기 슬러지의 준위가 더 낮았으며 증기발생기 문제들이 더 적게 관측되었다. Morpholine은 Ammonia보다 덜 휘발성이라서 젖은 증기 영역에서 더 많이 존재하게 된다. 두기의 PWR에 적용된 사례에서는 Ammonia pH 제어에 비해 Morpholine에 의한 급수 부식생성물 이동이 대략 두 배정도 감소되었다. 이와 더불어, 프랑스 PWR에서의 좋은 경험들이 근거가 되어, 많은 수의 PWR이 지난 9년간 Morpholine으로 전환하였다. 최근 31기의 미국 PWR 및 36기의 프랑스 PWR이 Morpholine을 적용하였다.

라. Advanced Amines 적용기술의 도입

비록 Morpholine이 부식생성물의 이동을 감소시키는 데에 있어서 효과적이라는 것이 입증되었지만, 미국 EPRI(Electric Power Research Institute)는 이차계통 pH 제어를 위해 더 바람직한 성질이나 특성 등을 지닌 Amine 화합물이 있을 것이라고 판단하고, Morpholine의 유용한 경험을 배경으로 하여, pH 제어제로 사용하기 위한 후보 Amine들을 평가하기 시작하였다. 25~300 °C의 온도범위에서 보여주는 Amine의 염기세기와 휘발도 등 핵심적인 특성들을 근거로 약 100종의 아민들을 선정하고 이를 고찰하여 [3], 1991년에는 이차계통 모사루프 내에서 후보 Amine에 대한 저-산소 및 산소-포화 조건하의 성능시험을 수행하고 5 개의 Amine을 현장평가를 위해 추천되었다. 이 후보 아민들의 개괄적인 특성은 Table 2.1.1과 같다.

1993년 11월 EPRI의 개량형 아민 적용지침 (rev. 0)이 보고된 후, 미국 PWR

Table 2.1.1. Comparison of Amines [4].

Amine	pK _b (°C)			10 ppm RV (°C)			Decomp (%/h @285°C)	Plant Use	Resin Testg	Comments
	25	150	300	25	150	300				
Ethanolamine (ETA)	4.5	4.8	6.4	0.01	0.26	0.66	~0.7	Yes	Yes ¹	Excellent dist. ratio, good pK _b , low decomp, readily available, low dosage req'd.
1,2-Diaminoethane (DAE)	4.1	4.3	5.7	0.01	0.13	0.57	~23	No	Yes ¹	Good choice if Cu is not a problem. Excellent pK _b , dist. ratio, dosage. Primary decomp. to ethanolamine.
2-Amino,2-methyl propane (AMP)	4.3	4.7	6.0	0.00	0.35	0.89	~50	Yes	Yes ¹	Excellent pK _b , but high decomp, only one vendor, dist. ratio higher than desired.
3-Methoxypropyl amine (MPA)	4.1	4.6	6.6	0.31	0.98	1.57	<1	Yes	Yes	Dist. similar to morpholine but better base strength at condensate/MSR temperature.
Dimethylamine (DMA)	3.2	3.6	5.4	3.03	5.52	6.94	<1	Yes	Yes	Very good base strength (pK _b). High volatility is somewhat masked at low conc. due to pK _b .
5-Aminopentanol (5AP)	3.6	4.2	5.9	<0.01	0.08	0.22	(3)	Yes (2)	Yes	Very high base strength combined with very low volatility. High cost, no U.S. vendors.
3-Hydroxy quinuclidine (3HQ)	4.3	4.3	6.0	<0.01	0.03	0.20	~4	No	Yes	Best dist. ratio, good base strength. Not currently commercially available.
Morpholine	5.5	5.3	6.5	0.12	0.78	1.28	~2	Yes	Yes	For comparison. Although an improvement over NH ₃ , high dosage & less favorable dist. ratio than others.
Ammonia	4.8	5.2	6.7	30	9.55	3.31	0	Yes	Yes	For comparison only. Poor pK _b @ temp. Very poor dist. ratio. Apparent low dosage is misleading.

1. Miller, A. D. "Sodium Leakage From Condensate Polisher under Alternate Amine Chemistry", EPRI TR-104299.

2. Wylfa Nuclear Power Station, Manchester, UK.

3. Model boiler test inconclusive, Based on plant operation, thermal stability is greatly superior to AMP.

에서는 20 기 이상이 Ammonia나 Morpholine pH 제어로부터 ETA (Ethanalamine) 화학제어로 전환하고 있다 (Fig. 1.1.1 참조).

2. Advanced Amines 적용의 타당성

외국 PWR에서 적용되고 있는 Advanced Amines이 이차계통 pH를 보다 정밀하게 제어하는 데에 있어서 어느 정도로 타당한가 하는 점을 Ammonia 제어시 탄소강의 부식과 Flow-Assisted 부식 및 부식제어의 비용 측면에서 보고된 내용은 다음과 같다 [4].

가. 탄소강의 부식 (Carbon Steel Corrosion)

탄소강의 부식률은 철의 용해도에 직접 관계되며 계통수 온도에서의 pH, 즉 pH_t 에 의존한다. pH_t 에 따라 250 °C에서 magnetite로부터 용출하는 철의 용해도는 Fig. 2.1.1과 같으며, 최소 용해도는 대략 7.2 전후의 좁은 pH_t 범위에서 가능하다. pH의 감소나 증가가 대략 0.5 pH-단위일 경우 부식률은 두 배로 증가하며, 임계 pH_t 는 아민의 성질에 크게 의존한다. Amine이 $pH_{25°C}$ 9.5를 제공한다고 해서 꼭 $pH_{250°C}$ 가 6.7이 되는 것은 아니다. 예를 들면, 1.5 ppm의 Ammonia 용액은 $pH_{25°C}$ 가 9.5이며 $pH_{250°C}$ 는 6.12이다. 최종급수(Final Feedwater)와 같은 유체 내에서의 부식률을 최소로 하기 위해서는 $pH_{25°C}$ 보다는 pH_t 를 택하는 것이 더 정밀하게 된다.

나. Flow-Assisted 부식 (Flow-assisted Corrosion)

Flow-assisted 부식(FAC)은 특수한 형태의 Corrosion Attack로서, 구조재 재질, 파이프 기하구조(piping geometry), 유체속도, 증기품질, 용존산소 양, 온도 및 pH 등을 포함하는 많은 인자에 의존한다. FAC는 부식생성물의 부하에 기여하는 것 외에도, 영향을 받게되는 설비들에 대해 급속한 손상을 일으킬 수 있다. FAC는 증기추출라인(Steam Extraction Lines)과 같은 젖은 증기영역 내에서 관찰되고 있으며 이로 인한 예기치 못한 재질손상은 PWR 원전에서 강제적 운전중지 및 심각한 개인안전 사고를 초래하여 왔다.

EPRI의 연구결과는 젖은 증기영역 내 pH가 탄소강 파이프의 마모율(wear rate)에 주요한 영향을 미친다고 제시하였다 [7]. Fig. 2.1.2는 FAC가 최대가 되는 온도 198 °C에서 pH_t 에 따라 예측한 탄소강의 마모율이다. pH_t 를 5.3에서 6.3으로 한 pH-단위 올리는 것은 부식률을 두 배 이상으로, 6.3에서 7.3으로

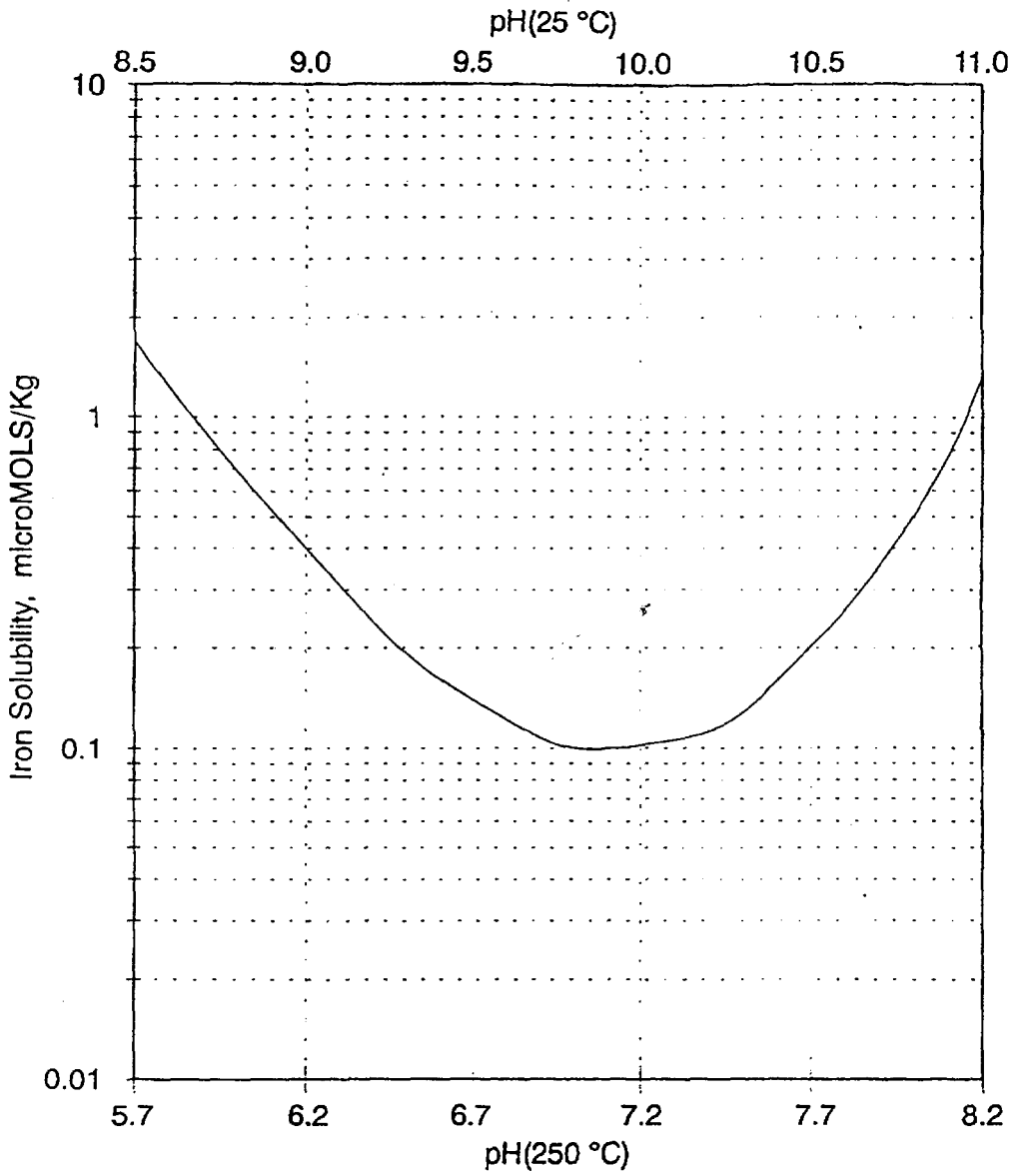


Fig. 2.1.1. Iron Solubility (magnetite) at 250°C vs. pH [4].

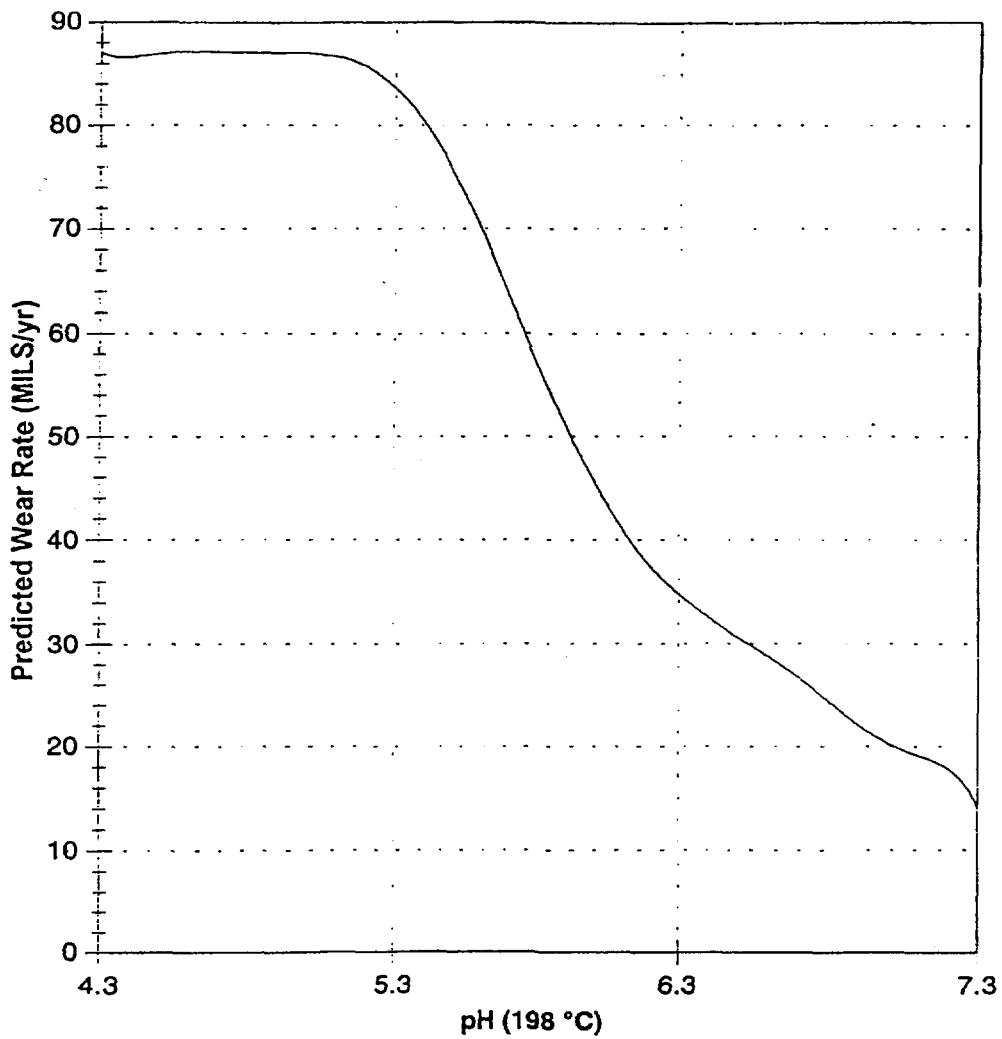


Fig. 2.1.2. Flow Assisted Corrosion of Carbon Steel at 198°C vs. pH_t [4].

pH_t를 더 증가시키면 또 두 배로 감소시키게 된다. 따라서, FAC의 관점에서 볼 때, FAC에 대해 민감한 재질을 지닌 발전소에서 젖은 증기영역의 pH를 증가시킨다는 것은 매우 중요한 장점이 된다.

다. 부식제어에 소요되는 비용

PWR 이차계통 내 부식생성물 이동의 감소를 위한 정상상태 조건 (> 15 % 출력) 하의 급수 내 철 농도에 대한 권고치는 RSG 보유 PWR에서 20 ppb로부터 5 ppb로, OTSG 보유 PWR에서 10 ppb에서 5 ppb로 감소되었고, 현장에서는 대부분 불순물의 유입을 최소화하기 위한 주요 개선계획을 수행하여오고 있다. EPRI 연구에 의하면 [6], 30년 설계수명을 근거로 한 발전소 주요 개선내용에 대한 연간비용이 Table 2.1.2에서와 같이 슬러지 1 kg 감소 당 대략 \$ 2,000~\$ 40,000 범위 내에서 나타난다 [6]. pH 제어를 위한 Ammonia 사용에 근거하면, 급수 pH_{25°C}를 9.2에서 9.6으로 증가하면 복수탈염기 운전 및 보수 비용이 2~3배로 증가한다.

부식생성물 이동 감소의 연계비용이 현저하게 높아지기 때문에, Ammonia나 Morpholine 보다 더 유용한 성질을 지닌 pH 제어제는 비용-효과를 더 높일 수 있을 것이다.

구리는 대부분의 증기발생기 부식을 가속하는 것으로 보여지므로 단지 이런 이유로도 이차계통의 가능한 곳이면 어디에서라도 제거되어야 한다. 구리 대체계획은 증기-물 회로 전체를 훨씬 더 높은 pH에서 운전되도록 해주는 장점을 수반할 수가 있다.

전 유량 복수탈염(Full Flow Condensate Polishing)을 적용하고 있는 대부분의 발전소에서, Ammonia나 Morpholine 처리에 의한 높은 pH에서의 운전은 탈염기 작동시간을 매우 짧게 단축시킨다. 그러므로 필수적으로 탈염기 운전비용이 증가하기 때문에 이들의 사용은 타당하다고 볼 수 없다. 이점이 개량형 pH 제어제의 사용에 대한 고려해 볼 만한 경제적 근거가 된다.

따라서, 보다 이상적인 Advanced Amine은 다음과 같은 성질을 지녀야 한다.

- 총괄 부식생성물 이동을 현저하게 감소시킨다.
- 액체 및 젖은 증기영역들을 적절하게 보호한다.
- 낮은 농도에서도 효과적이다.
- 이온교환수지 및 탄성체를 포함하는 발전소의 모든 재질에 상용적이다.
- 복수탈염기의 이온 부하를 감소시킨다.

Table 2.1.2. Cost of Plant Improvement to Reduce Corrosion Product Transport [4].

Plant Improvement	Heater Material	Condenser Material	Target pH (25°C)	Sludge Reduction, kg/y	Cost/yr/kg Reduced ¹
1. Improved Condenser	Copper Alloy	Titanium, etc.	9.0	50	\$31,000
2. CP Naked Mixed Bed	Copper Alloy	Copper Alloy	9.0	310	\$ 3,600
3. CP Cation Mixed Bed	Copper Alloy	Copper Alloy	9.0	360	\$ 4,600 / \$ 6,000 ²
4. All-Ferrous Heaters	Ferrous	Copper Alloy	9.0	85	\$39,000
5. Makeup Water Deox.	Copper	Copper	9.0	85	\$ 1,900 / \$ 3,300 ³
6. 1 + 2	Copper Alloy	Titanium, etc.	9.0	310	\$ 8,600
7. 1 + 3	Copper Alloy	Titanium, etc.	9.0	360	\$ 8,900 / \$10,300 ²
8. 1 + 2 + 5	Copper Alloy	Titanium, etc.	9.0	400	\$ 7,000 / \$ 7,400 ³
9. 1 + 3 + 5	Copper Alloy	Titanium, etc.	9.4	446	\$ 7,700 / \$ 9,000 ³
10. 1 + 4	Ferrous	Titanium, etc.	9.4	230	\$13,500
11. 1 + 2 + 4	Ferrous	Titanium, etc.	9.4	340	\$13,400
12. 1 + 3 + 4	Ferrous	Titanium, etc.	9.4	370	\$14,200 / \$15,400 ²
13. 1 + 2 + 4 + 5	Ferrous	Titanium, etc.	9.4	430	\$11,000 / \$11,200 ³
14. 1 + 3 + 4 + 5	Ferrous	Titanium, etc.	9.4	480	\$11,800 / 13,000 ^{2,3}

1) Levelized Annual Cost over 30 year book life.

2) Lower cost is for generated mixed bed. Higher cost is for throw-away mixed bed.

3) Lower cost is for floating lid. Higher cost is for nitrogen purge and flexible diaphragm.

- 발전소 용도에 필요한 충분한 순도로 쉽게 구입하여 쓸 수 있다.
- 열적으로 안정하여 파손 생성물들을 최소화할 수 있다.
- 가격이 어느 정도 타당하다.
- 환경규제상의 허용 가능한 범위를 만족한다.

3. Advanced Amines의 성질 및 고려인자

가. 염기세기 (Base Strength)

이차계통 pH 제어제로 사용하기에 적합한 Amine은 약염기 화합물로 정의되며, 물에 용해될 때 이 화합물은 부분적으로 이온화되어서 수산화이온(OH⁻)을 생성하며 이로서 염기성 역할을 한다. 약 염기성 분자 B의 이온화 반응은 다음과 같다.



여기에서, B는 Amine(NH₃)을, BH⁺는 이온화된 Amine(NH₄⁺)를 나타낸다.

Amine의 염기세기는 수용액의 pH를 올려주는 Amine의 능력이며, 그 Amine에 대한 고유한 이온화상수에 의해 제어된다 :

$$K_b = [BH^+] [OH^-] / [B] \quad (2)$$

여기에서, K_b : 염기 B에 대한 이온화상수

[BH⁺] : 이온화된 염기의 몰랄농도

[OH⁻] : 수산화이온의 몰랄농도

[B] : 이온화되지 않은 염기의 몰랄농도.

더 높은 K_b를 지니는 Amine은 더 낮은 K_b를 지니는 Amine보다 몰당 OH⁻이온을 더 많이 생성할 것이다. 즉, 동일한 몰랄농도에서, 더 높은 K_b를 지닌 화합물이 더 높은 pH를 나타낸다. 일반적으로 K_b가 너무 작기 때문에, 이온화상수들이 간혹 pK_b로 쓰여진다.

$$pK_b = - \log_{10} K_b \quad (3)$$

결과적으로, 더 낮은 pK_b는 더 큰 이온화 및 더 큰 염기세기를 나타낸다.

나. 퍼센트 이온화(Percent Ionization)에 대한 농도의 영향

Fig. 2.1.3의 Ammonia 및 ETA와 같이, Advanced Amine은 Amine의 농도가 증가함에 따라 퍼센트 이온화가 괄목할만한 감소를 보인다. Amine의

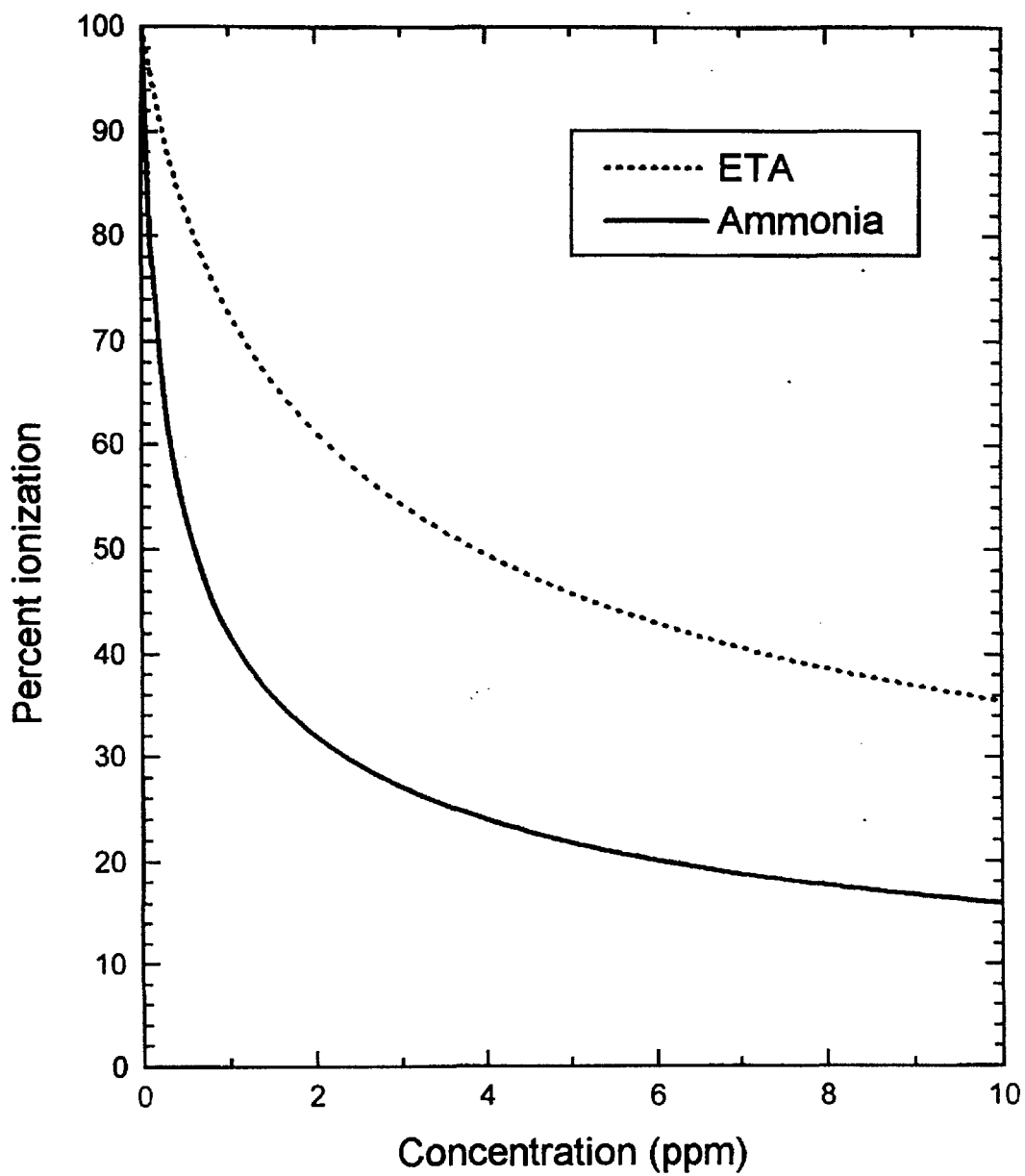


Fig. 2.1.3. Effect of Concentration on Ionization of Amines [4].

농도가 증가함에 따라 이온화되는 Amine의 분율이 감소하기 때문에 생성되는 OH^- 이온의 양도 감소한다. 따라서, 높은 염기세기를 지니는 Amine을 낮은 농도(몰랄)로 사용하는 것이, 낮은 염기세기를 지니는 Amine을 높은 농도로 사용하여 계통을 쉽게 과부하(overloading)시키는 것보다 훨씬 비용-효과 측면에서 유리하다.

다. K_b 및 pH_t 에 대한 온도의 영향

Advanced Amine의 K_b 상수들은 Table 2.1.1과 같이 온도에 크게 의존한다. 일반적으로 Amine들은 온도가 증가함에 따라 염기세기가 현저하게 감소한다. 25~300 °C에서 세 개의 Amine에 대한 $\text{p}K_b$ 를 비교한 이 효과는 Fig. 2.1.4와 같이 나타난다. 특별한 점은 Ammonia 및 ETA에 비교한 Morpholine의 곡선으로서, 25 °C에서 Ammonia는 Morpholine보다 훨씬 더 강한 염기이지만, 200 °C 이상에서는 Morpholine이 더 강한 염기인 반면, ETA는 모든 온도에서 이들보다 더 강한 염기이다.

따라서, 실온 pH 개념은 Advanced Amine에 적용할 때 크게 오류를 범할 수가 있다. 예를 들어, 9.2의 급수 $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$ 에 대한 수질지침을 생각해 보면, Fig. 2.1.4에서 Ammonia는 25 °C에서 Morpholine보다 더 강한 염기이다. 그러므로 9.2의 $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$ 에 도달하기 위해서는 훨씬 더 높은 Morpholine 농도가 요구된다 (0.51 ppm (30 μmol)의 NH_3 에 대해 8.3 ppm (95 μmol)의 Morpholine). 반면에, 200 °C에서는 Ammonia 및 Morpholine의 염기세기가 거의 동일하다. 200 °C에서 8.3 ppm의 Morpholine이 6.47의 pH_t 가 되는 반면, 0.51 ppm의 Ammonia는 6.21의 pH_t 가 된다. 200 °C에서의 pH_t 가 6.21이 되기 위해서 3 ppm 이하의 적은 Morpholine이 요구된다.

라. Amine의 이온화(Ionization)에 대한 다른 이온들의 영향

Amine의 이온화 방정식은 평형반응으로서, 공존하는 다른 산이나 염기의 이온화가 Advanced Amine의 이온화에 영향을 주게 된다. 다른 염기의 첨가는 Amine의 이온화를 억압하게 되며, 역으로 산의 첨가는 Amine의 이온화를 증강시키게 되고, 그 영향은 Fig. 2.1.5와 같다. 1 ppm의 ETA에 Ammonia를 첨가하면, 더 많은 OH^- 이온이 첨가되어 반응이 왼쪽으로 진행하므로, ETA의 이온화는 억압되며, Ammonia의 농도가 클수록 그 효과는 더 커진다. Acetic acid의 첨가는 유사한 반응이 오른쪽으로 이동하는 데, 이는

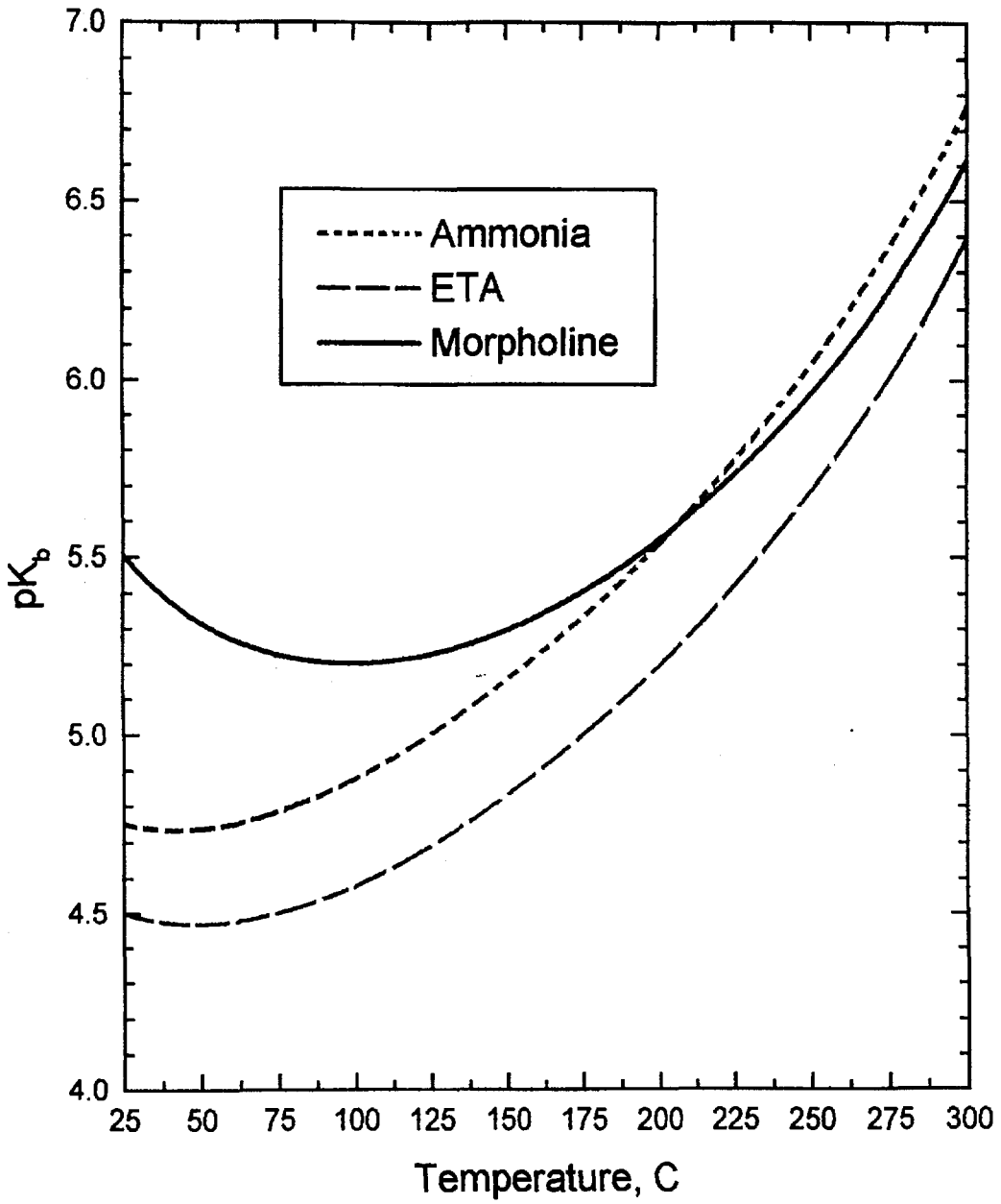


Fig. 2.1.4. Effect of Temperature on pK_b [4].

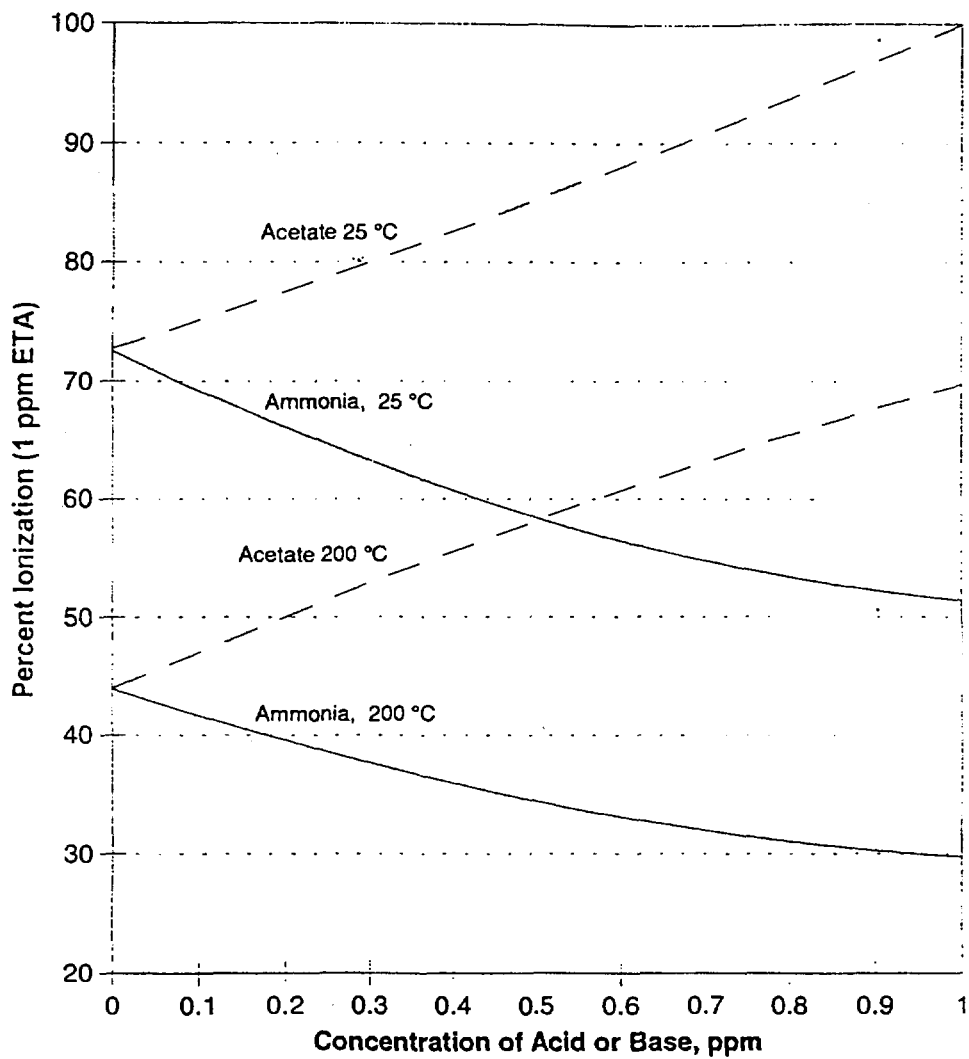


Fig. 2.1.5. Effect of Other Ions on the Ionization of ETA [4].

더 많은 H^+ 이온이 첨가되기 때문이다. Amine 및 유기산의 이온화 상수는 온도에 의존하므로, Amine의 이온화에 대한 다른 이온들의 영향도 역시 온도에 의존한다.

이러한 영향이 시사하는 점은 이차계통 내의 다양한 부위에서 pH_t 를 예측하고자 할 때 Amine과 유기산을 서로 고려하는 것이 중요하다는 점이다. 예를 들면, 용존산소의 제어를 위해 Hydrazine을 사용하는 모든 PWR은 Hydrazine의 열분해로부터 존재하게 되는 Ammonia를 보유하게 된다. 대부분의 발전소에서는 Acetic, Formic 및 Glycolic Acid와 같은 짧은 사슬의 유기산이 관측되고 있다. 이러한 화학종을 측정하는 것이 간과되거나 실패한다면 pH_t 의 예측에 커다란 오차가 발생한다. 이러한 이유로 회로 pH_t 의 계산을 위한 EPRI Advanced Amine Distribution Model (Aminmod)이 추천되고 있다.

마. 상대휘발도(Relative Volatility) 및 분배계수(Distribution Coefficient)

모든 Amine은 어느 정도 휘발성으로서, 물과 증기상 사이로 분배된다. Advanced Amine의 휘발도는 이차계통 내에서의 Amine의 분배를 결정한다. Amine의 증기상/액상 사이의 분배는 두 항목으로 정의되고 정량화된다. 첫째 항목인 상대휘발도(Relative Volatility, RV)는 다음과 같다.

$$RV = \frac{(\text{증기내의 농도})}{(\text{액체내의 농도})} \quad (4)$$

관심대상이 되는 모든 Amine은 물 속에서 이온화하므로, 어떠한 Amine도 농도에 크게 의존한다. 그러나 이온화된 Amine의 분율은 휘발성이 아니며, 이를 고려하면, 둘째 항목으로서 다음과 같이 정의되는 분배계수(Distribution Coefficient, K_d)가 있다.

$$K_d = \frac{(\text{증기상내의 몰랄농도})}{(\text{액체상내의 이온화되지 않은 몰랄농도})} \quad (5)$$

K_d 가 이온화되지 않은 Amine의 농도를 근거로 하므로, Amine의 농도와는 독립적이다. 두 항은 다음과 같이 연계된다.

$$K_d = \frac{RV}{(1 - \alpha)} \quad (6)$$

여기에서, α = Amine의 이온화되지 않은 분율이다.

분배계수(K_d)는 농도에 독립적이므로 Amine의 회로분배를 계산하는 데에

사용된다. 이차계통의 pH를 제어하기 위해서는, 1.0보다 아주 적은 상대휘발도를 지닌 Amine 화합물들이 FAC로부터 젖은 증기 파이핑을 보호하는 데에 바람직하다. 낮은 상대휘발도를 지닌 Amine은 액상으로 분배되는 경향이 있기 때문에, 더 많은 Amine 분자가 젖은 증기 파이핑 속으로 옮겨져서, 더 높은 pH로 되어서 이 영역 내를 보호하는 데에 더 유용하게 된다. 여하튼, 낮은 상대휘발도의 Amine이 발전소의 복수 및 저온 급수의 어느 부분에서 더 낮은 pH로 되는 지를 확인하여야 한다.

필요시 복수 pH를 제어하기 위해 낮은 휘발도의 Amine에 소량의 Ammonia를 첨가하는 혼합 Amine 처리(Mixed Amine Treatment)를 적용할 수 있다. 많은 발전소에서, Hydrazine이 Ammonia로 파손되며, 이는 복수 pH 제어를 위한 Ammonia 공급을 충분하게 한다.

낮은 휘발도는 복수탈염기를 사용하는 발전소를 위해 부가적인 이득을 준다. 대량의 Amine이 Pumped-forward 가열기 배수관을 거쳐 다시 순환되기 때문에, HOH 형태의 운전을 유지하기 위하여 복수탈염기로 제거되는 Amine의 양(당량 기준으로)은 크게 줄어든다. 즉, 이는 탈염기 작동시간의 증가, 사용 Amine 양의 감소 및 복수탈염기 재생제 양의 감소를 의미한다.

바. 온도의 영향 (Temperature Effects)

Advanced Amine의 휘발도는 Ammonia가 온도의 증가에 따라 감소하는 것과는 달리 일반적으로 증가한다. Fig. 2.1.6은 25~300 °C에서의 Ammonia와 Morpholine 및 ETA의 K_d 값이다. ETA가 Morpholine보다 더 작은 휘발성이지만, Morpholine과 ETA 곡선의 모양은 비슷하다.

사. 농도 (이온화)의 영향 (Concentration Effects)

이온화된 Amine은 이미 휘발성이 아니다. 따라서 어느 Amine의 상대휘발도는 그 Amine의 농도와 K_b 모두에 크게 의존한다. 이는 289 °C 및 0~10 ppm에서의 ETA 및 quinuclidine에 대한 상대휘발도를 비교한 Fig. 2.1.7에서 설명된다. 농도에 따른 Quinuclidine의 RV 변화는 ETA에 비해 매우 크다. 그 이유는 Quinuclidine이 크게 휘발성이며 크게 이온화된다는 것이다. 낮은 농도에서는 Quinuclidine의 주된 부분이 이온화되고 따라서 비휘발성이다. 그 농도가 증가하면, 퍼센트 이온화는 감소하고 휘발도 특성은 우세하게 된다.

이러한 예는 K_b 과 K_d 의 상호의존성 및 발전소 용도를 위한 Amine 선정 시

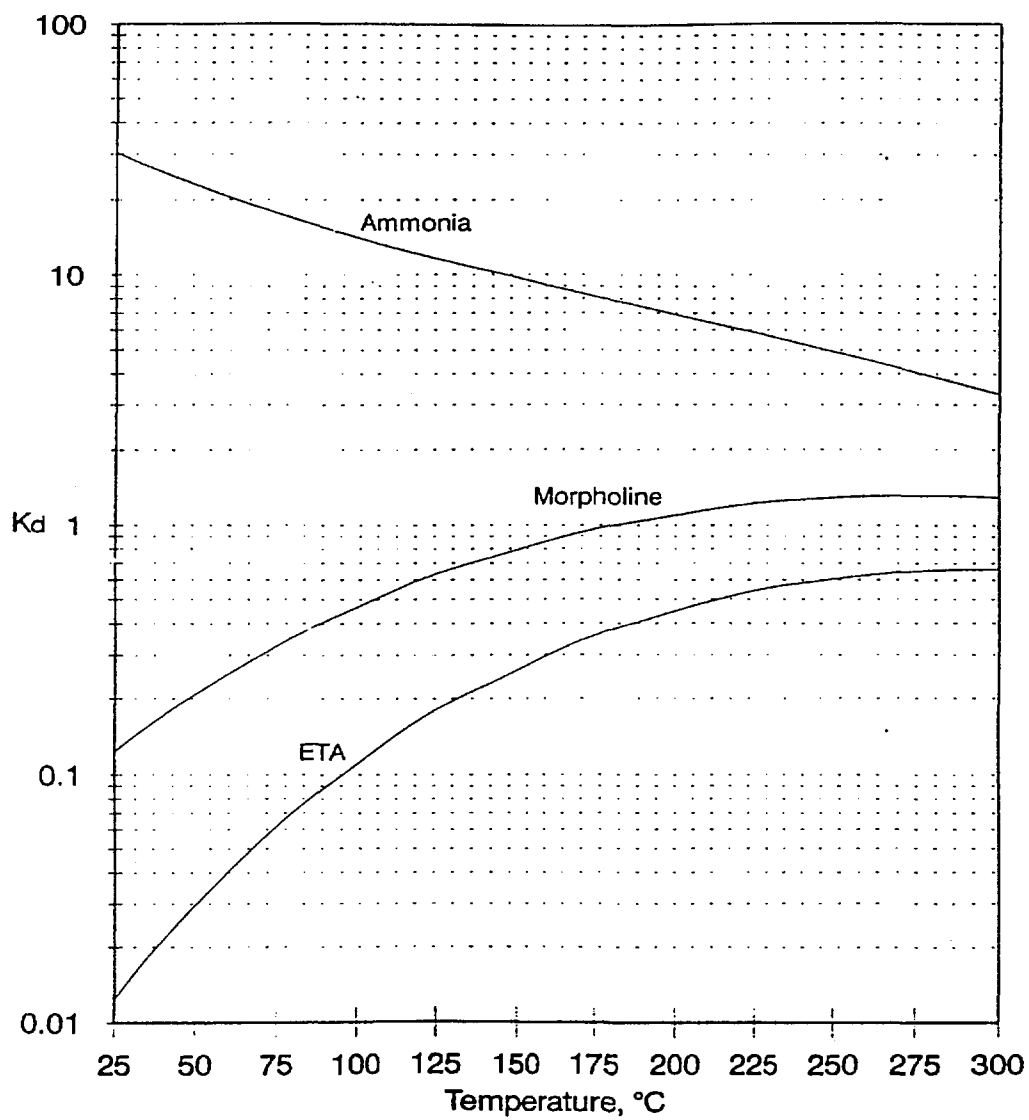


Fig. 2.1.6. K_d Constants vs. Temperature [4].

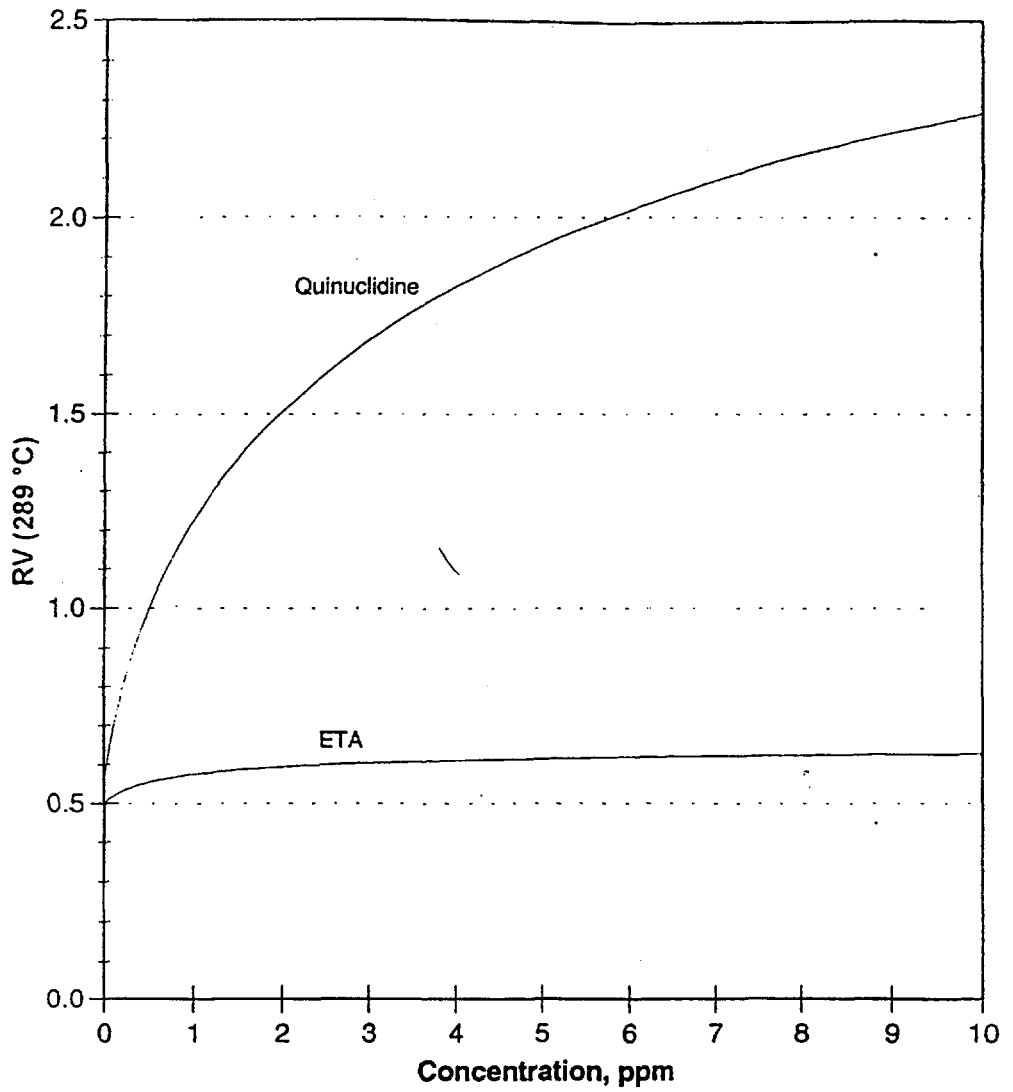


Fig. 2.1.7. RV vs. Concentration for ETA and Quinuclidine [4].

이들을 모두 고려하여야 함을 의미한다. 만약 휘발도 특성만을 고려하여 결정한다면, Quinuclidine은 제외될 수도 있으나, K_b 및 K_d 모두를 고려할 경우 1 ppm 이하의 농도에서, Quinuclidine의 실제 휘발도는 꽤 쓸모가 생긴다.

아. 열 안정성(Thermal Stability)

유기 Amine 화합물들은 이차계통 회로 내의 고온조건 하에서 파손될 수 있다. 예로 Morpholine은 Ammonia와 Ethanolamine 및 유기산을 포함하는 파손생성물을 생성하는 것으로 보고되었다 [8]. 이에 관련한 연구에서는, 모델 보일러 시험루프 내에서 AMP 및 Morpholine의 안정도가 용존산소 농도에 크게 의존하는 것으로 제시되었다. [9]. 모델 보일러 시험은 저-산소 및 산소-포화 조건하에서 분해된 분율(퍼센트)을 결정하기 위해 시도되었으며 결과는 Table 2.1.3의 요약과 같다 [10].

모델 보일러 시설이 PWR 보다도 훨씬 더 가혹한 조건으로 Amine을 노출시킨다는 점을 잘 고려하여야 한다. 시험시설의 급수 가열기 및 보일러 부분 양쪽에서 체류시간이 PWR 보다 몇 배 (급수 내에서 5.5 배, 보일러에서 74 배)나 더 컸다. 높은 산소 시험조건 하에서는 최종급수 내의 산소농도가 200~500 ppb 범위이었는데, 이는 전형적인 PWR 복수의 산소농도보다 100 배나 더 큰 것이었다. 이 자료는 비교를 하기 위한 목적으로 쓸모가 있다. 예를 들면, DAE(1,2-Diaminoethane) 및 AMP는 시험된 Amine 중에서 최고의 분해율을 지니지만, 용존산소의 양에 의해서는 영향을 받지 않는 것처럼 보인다. 이들을 비교하면, ETA의 파손율은 정상적인 조건에서는 매우 낮으나, 많은 양의 산소 존재 하에서는 현저하게 증가하였다. 3-Hydroxyquinuclidine (QOH)도 역시 많은 양의 산소 존재 하에서 현저하게 증가하였다.

Amine의 분해에 의한 파손생성물은 대개 다른 형태의 Amine과 유기산이다. Table 2.1.4는 동일한 모델 보일러 실험 중에 생성된 Amine 분해생성물들의 평균 농도이다.

저-산소 조건하에서, ETA를 예외로 한 모든 Advanced Amine들이 Ammonia를 파손생성물로 생성한다. Acetate 농도는 높은 산소 하에서 MPA를 예외로 한 모든 Amine들이 분해하므로써 약간씩 증가하였지만, 생성된 Acetate의 양은 Background Level (NH_3 시험)에 비하면 상대적으로 작았다. ETA 및 QOH는 매우 높은 산소조건 하에서 Formate를 현저하게 많이 생성하였다.

Table 2.1.3. Measured and Predicted Amine Decomposition (%) [4].

Amine	Feedwater Heater (1)		Boiler (1)		PWR Predicted Rate	
	Low O ₂	High O ₂	Low O ₂	High O ₂	Feedwater	Stm. Gen.
Morpholine	4	4	1	0	0.3	0.01
ETA	4	22	1	4	0.7	0.01
DAE	21	25	64	62	3.6	1.3
AMP	23	29	62	63	2.3	1.4
MPA	0.2	5	0	2	0.007	0
QOH	0	15	12	14	0	0.2

(1) From model boiler studies.

Table 2.1.4. Average Decomposition Products Concentrations Generated in the Model Boiler Feedwater Heater (ppb) [4].

Amine	Ammonia		Acetate		Formate	
	Low O ₂	High O ₂	Low O ₂	High O ₂	Low O ₂	High O ₂
NH ₃	--	--	20	9	16	16
Morpholine	2	11	8	13	5	19
ETA	3	58	17	20	14	122
DAE	71	54	5	10	4	6
AMP	79	72	4	11	3	34
MPA	4	17	9	7	8	29
QOH	5	34	10	15	10	120

이차계통 내의 가혹한 조건에서는 약간의 파손도가 예측되지만 큰 문제를 일으키지는 않는다. 한편, 지나친 Amine의 파손은 Amine의 유용한 성질들(pKb 및 RV)에 심각한 영향을 주게 되므로 바람직하다고 할 수 없다. Amine 자신에 대한 열적 파손에 부연하면, 유기 Amine은 이차계통 내에 존재하는 유기 오염물질에 대해 용매로 작용할 수 있으며 그 용매작용은 이들을 유기산으로 분해시킬 수 있는 증기발생기로 이동시킨다는 점이 제시되고 있다 [11].

유기산이 많은 양으로 생성되면 Amine의 염기도를 어느 정도 중화하게 된다. 이 효과는 생성된 유기산들의 형태와 농도에 크게 의존한다. 어느 Amine 용액에 유기산(들)을 첨가하면 평형반응이 이동하여서 Amine의 분배 및 이온화에 영향을 끼친다. 결과적으로, 액상에서의 Amine 농도는 유기산 농도가 증가함에 따라 증가하고, 이는 Amine과 유기산 사이의 In-situ 평형을 조성하려는 경향을 갖는다.

Fig. 2.1.8 및 Fig. 2.1.9는 RSG를 보유하는 전형적 PWR에서 증기발생기 취출수 및 Moisture Separator Drains(배수관) 내의 pH_L에 미치는 Acetic, Formic 및 Glycolic Acid의 영향을 비교한 것으로서, 이는 급수 ETA 농도 1.5 ppm 및 취출수 유기산 농도 0~500 ppb를 기준으로 한 것이다. Morpholine 제어를 적용해 온 많은 발전소에서는 Acetic Acid ~25 ppb 및 Formic Acid ~10 ppb 범위에서 증기발생기 취출수 내에 유기산들이 증가하는 것이 관측되고 있으나, 이 농도 범위에서는 그 효과가 무시할 정도이다. 몇몇 원전에서는 증기발생기 취출수 내의 Acetate가 100~200 ppb 정도로 더 크게 증가하는 것이 관측되고 있으며, 이 농도에서는 증기발생기 취출수 및 Moisture Separator 배수관 내의 pH_L가 대략 0.03 pH 단위까지 억제될 수 있다. 여하튼, 취출수 내에 500 ppb의 Acetic Acid가 있다고 하더라도, Moisture Separator 배수관 내의 pH_L는 Amine 처리(급수 내 0.5 ppm NH₃, 0 ppb Acetate)에 의해 얻게 되는 것보다 겨우 ~0.5 pH 단위가 높을 뿐이다. Moisture Separator 배수관에서의 Glycolic Acid의 영향은 무시할 정도이다. Glycolic Acid는 Acetic Acid보다 훨씬 강한 산이기 때문에 매우 낮은 휘발도를 지닌다. 결과적으로, Glycolic Acid의 대부분은 증기발생기 대량수(Bulk Water) 내에 남아있으며 증기상으로 이동하지 않는다. Formic Acid는 일반적으로 10~20 ppb 이상으로 관찰되지 않는다 하더라도 상대적으로 강한 산이며 Glycolic Acid보다 더 휘발성이다.

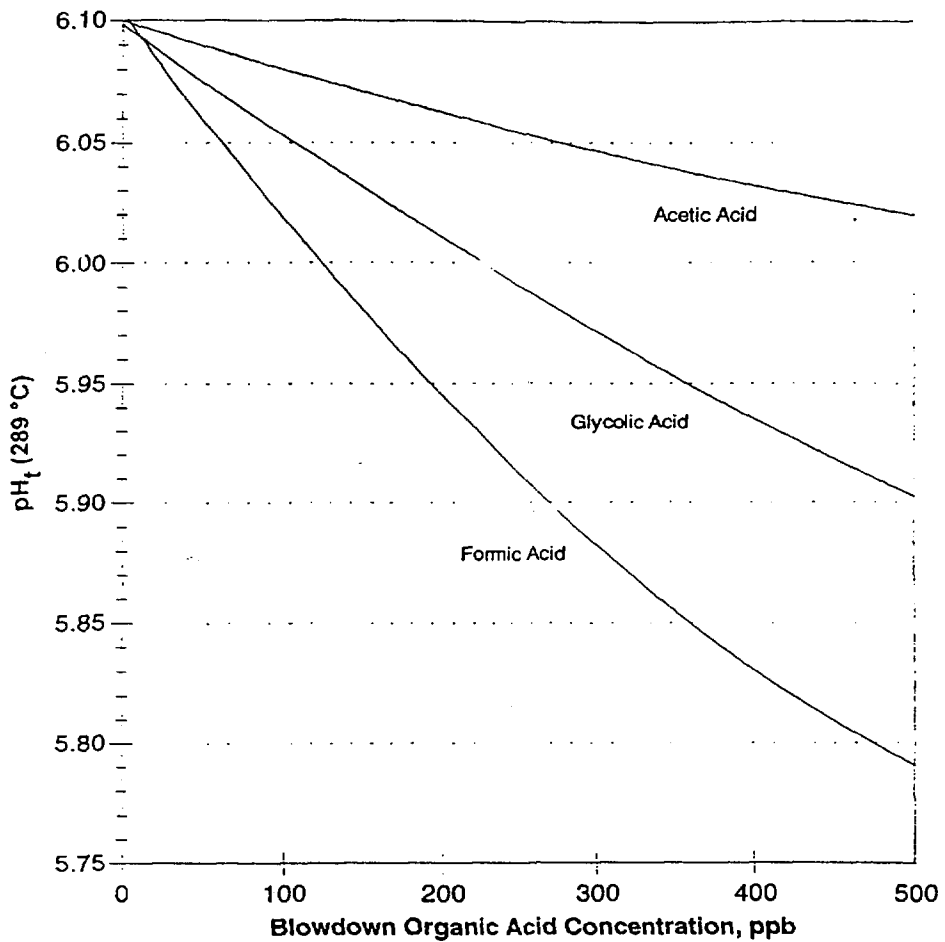


Fig. 2.1.8. Effect of Organic Acids on pH_t at SG Blowdown, 1.5 ppm ETA in Feedwater (Neutral $pH_t = 5.66$) [4].

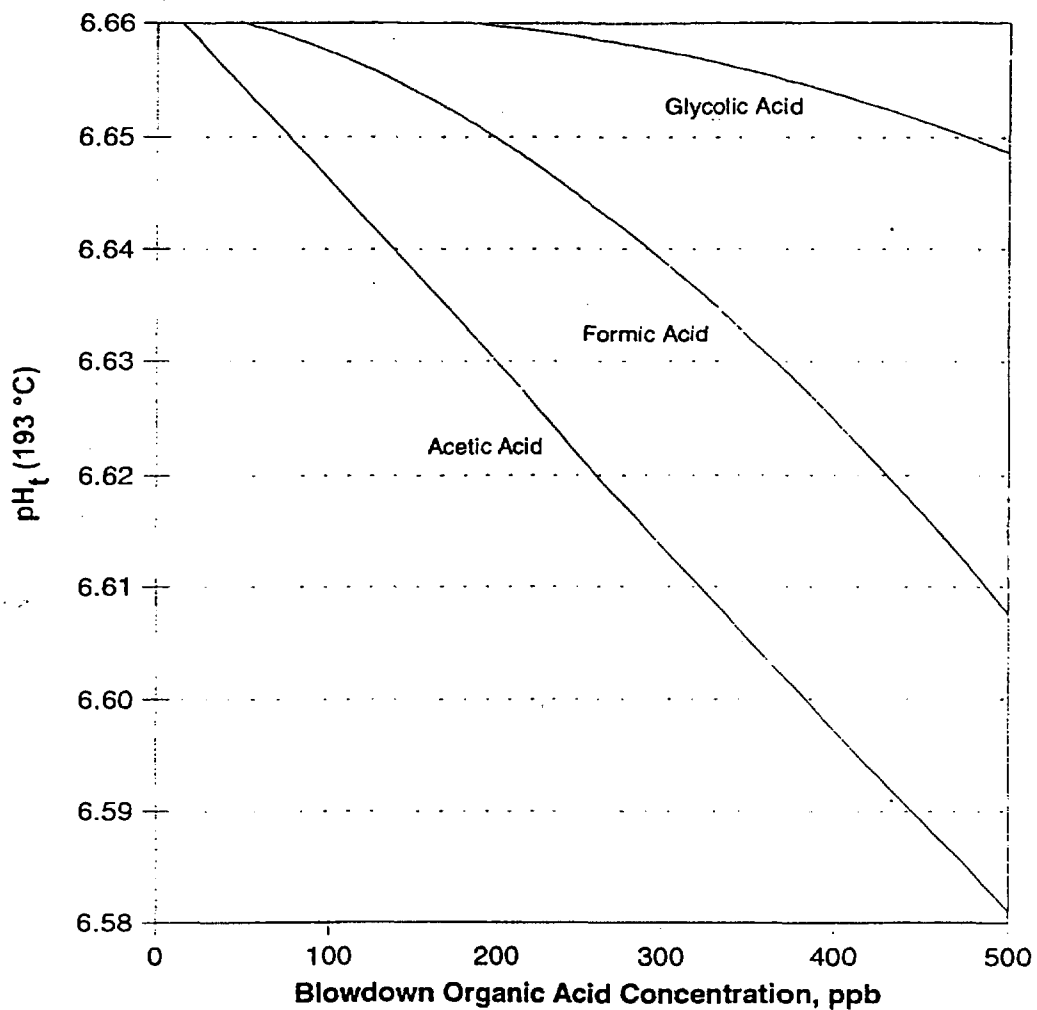


Fig. 2.1.9. Effect of Organic Acids on pH_t at RSG MS Blowdown, 1.5 ppm ETA in Feedwater (Neutral $pH_t = 5.66$) [4].

Fig. 2.1.10은 OTSG 발전소의 Moisture Separator 배수관 내 pH에 관한 유사한 자료를 보여 주는 데, 10~50 ppb 사이의 급수 유기산 농도에 근거하고 있다. Glycolic Acid가 OTSG 발전소 내에서 더 큰 효과를 보이는 것은 그것이 증기발생기 내에서 제거되지 않기 때문이라는 것을 유의할 필요가 있다.

4. 국내 원전 이차계통 pH 제어제 적용을 위한 접근방향

Advanced Amines을 국내 원전 이차계통 pH 제어제로 적용을 위해서는 앞서의 기술적 배경과 타당성 및 제어특성 등을 배경으로 하여, 타당한 Amine들을 후보로 선정하여 비교평가하고 가장 바람직한 pH 제어특성을 지닌 Amine을 선정하고, 다음과 같은 해석 및 비교평가가 선행되어야 한다.

- Advanced Amine의 pH 특성 해석 및 비교평가
- Advanced Amine의 증기상-액상 간 분배계수 해석 및 비교평가
- Advanced Amine의 열 안정성 해석 및 비교평가
- Advanced Amine의 계통설비들에 미치는 영향 해석 및 비교평가
- 기타 선정인자에 대한 해석 및 비교평가

다음 절에서는, Advanced Amine의 주요한 pH 제어제 특성을 해석하고 비교평가하여, 국내 PWR 원전 이차계통 pH 제어제로서 보다 바람직한 Advanced Amine계를 제시하였다.

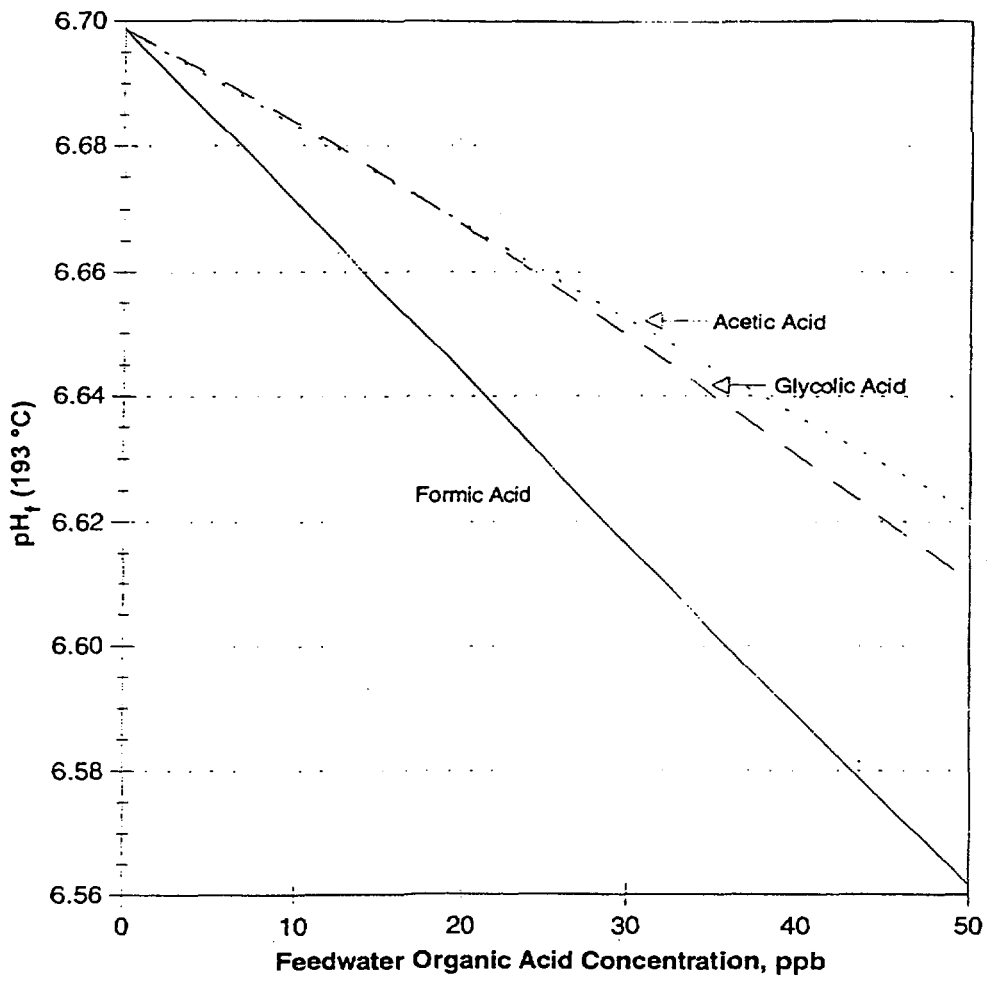


Fig. 2.1.10. Effect of Organic Acids on pH_t at OTSG MS Blowdown, 1.5 ppm ETA in Feedwater (Neutral pH_t = 5.66) [4].

제 2 절 Advanced Amines의 pH 제어제 특성 및 적용 방향

본 절에서는, 국내 PWR 이차계통수 pH 제어제로 사용중인 Ammonia를 대체하기 위하여, Ammonia, AMP(2-Amino-2-methylpropanol) 및 외국 PWR에서 적용중인 Morpholine, ETA(Ethanolamine, 2-Aminoethanol) 및 MPA(3-Methoxypropylamine)을 중심으로 한 Advanced Amines에 대해, pH 제어제의 주요특성인 pH 특성과 분배계수 및 열분해 특성 등을 평가하고, Advanced Amines의 적용방향을 도출하였다.

1. Advanced Amines의 온도에 따른 pH 제어제 주요특성 데이터

이차계통수 pH 제어제의 가장 주요한 기본특성은, 앞 절에서 살펴본 바와 같이, pH, K_a , K_b , RV 및 K_d 이다. EPRI가 연구결과 [3] 제시된 Amine의 특성 데이터를 근거로 하여, Ammonia, Morpholine, AMP, ETA 및 MPA에 대한 주요특성들을 각각 도시하면, Fig. 2.2.1~Fig. 2.2.5와 같이 나타난다. 여기에서, K_a 는 산의 세기(Acid Strength)로서, 수용액에서 물의 이온화상수 K_w 값에 대응하여 $pK_a = 14 - pK_b$ 의 관계를 갖는다.

2. Advanced Amines의 온도에 따른 염기세기 및 pH 특성

Amine의 기본특성 결과들을 비교하여 Advanced Amine의 염기세기와 pH 특성을 평가하였다.

가. Amine의 pH 특성과 염기세기

이차계통수 pH 제어제의 가장 주요한 화학적 요건 중의 하나는, 그 화합물이 이차계통수 온도범위에서 계통수에 용해될 때 수산화 이온(OH⁻)으로 이온화되어 계통수의 요구 pH를 충분하게 유지해 줄 수 있어야 한다는 점이다. 계통수의 pH를 필요한 만큼 약하게 올려줄 수 있는 화합물로는 약염기성의 Amine류가 가장 많이 쓰이고 있으며, 이들이 pH를 올려주는 능력은 앞 절의 식 (1) 및 식 (2)에 의해 정의되는 염기의 고유한 이온화상수 K_b 및 pK_b 로 정량화할 수 있다. 염기의 pK_b 값은 낮을수록 이온화가 더 잘되고 염기세기가 더 커서 더 높은 pH를 제공할 수가 있다. 농도 10 ppm의 각 Amine의 염기세기가 동일한 온도범위 내에서 제공할 수 있는 계통수의 pH는 Fig. 2.2.1

Property of Ammonia

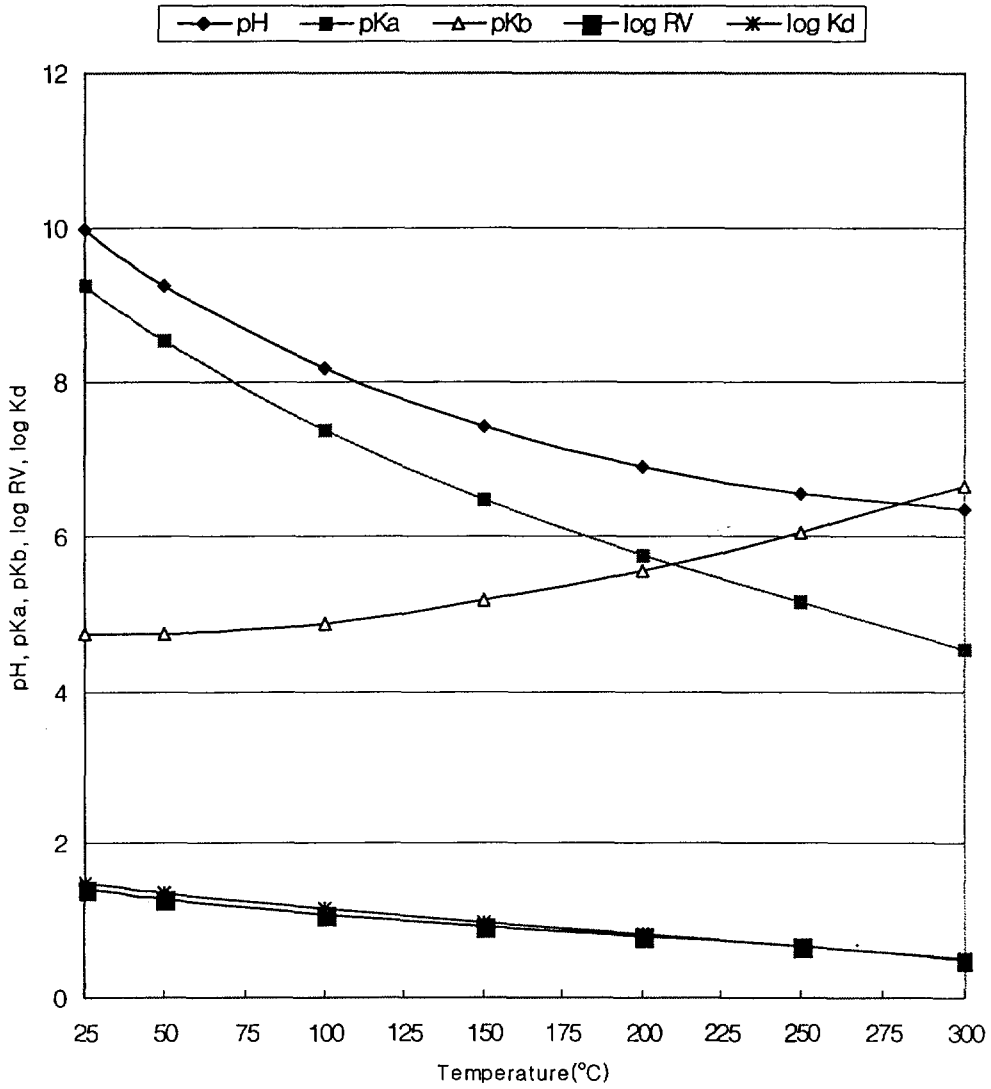


Fig. 2.2.1. pH, pK_a, pK_b, Log RV and Log K_d of Ammonia in an Aqueous Solution at 25~300 °C.

Property of Morpholine

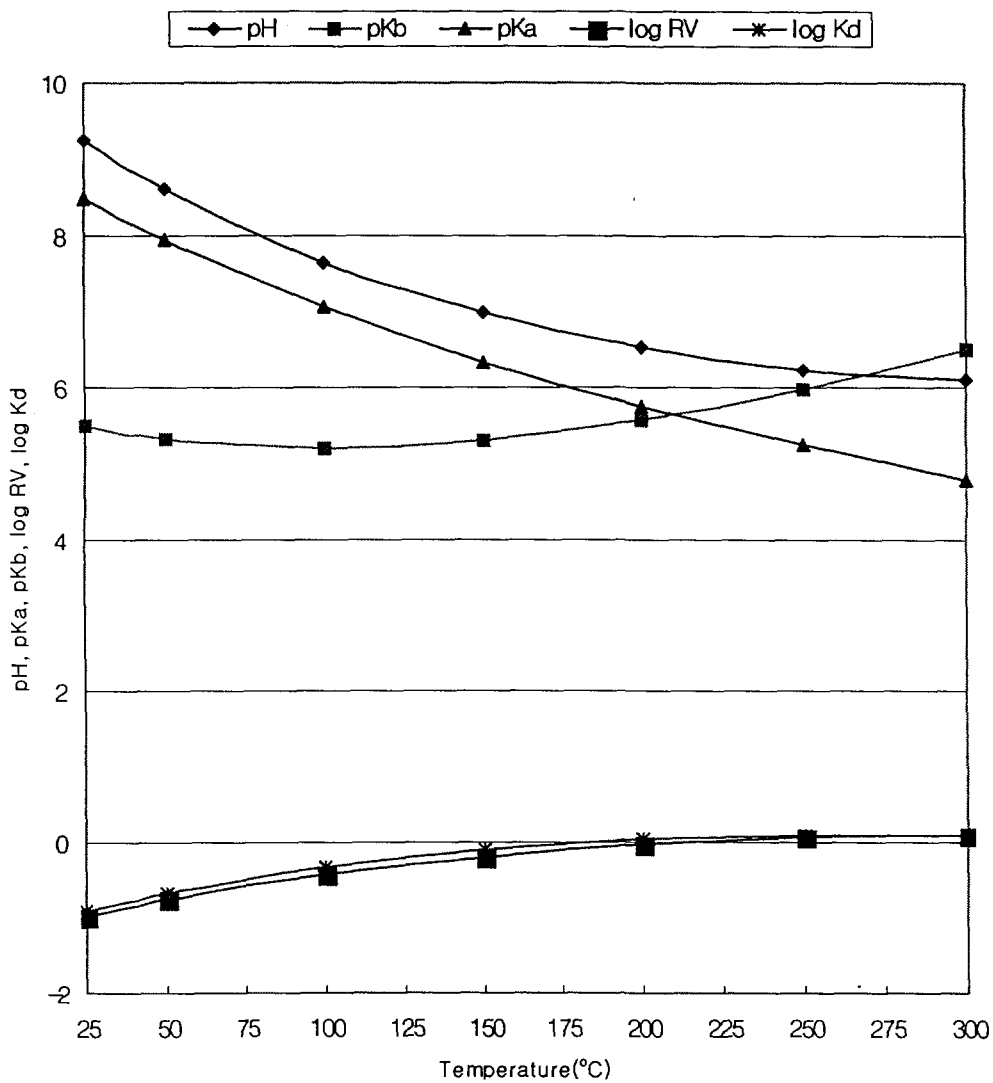


Fig. 2.2.2. pH, pK_a, pK_b, Log RV and Log K_d of Morpholine in an Aqueous Solution at 25~300 °C.

Property of 2-Amino-2-Methylpropanol

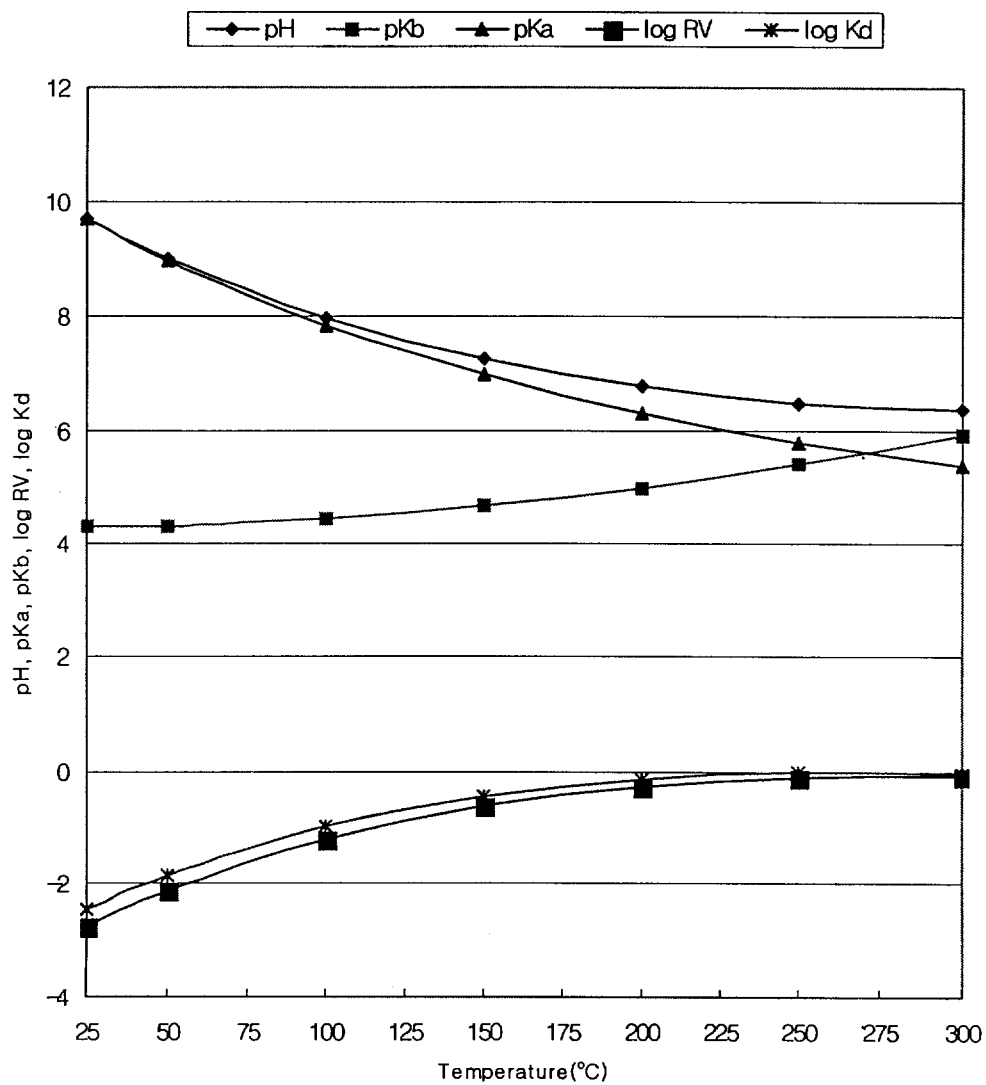


Fig. 2.2.3. pH, pKa, pKb, Log RV and Log K_d of AMP(2-Amino-2-methylpropanol) in an Aqueous Solution at 25~300 °C.

Property of Ethanolamine

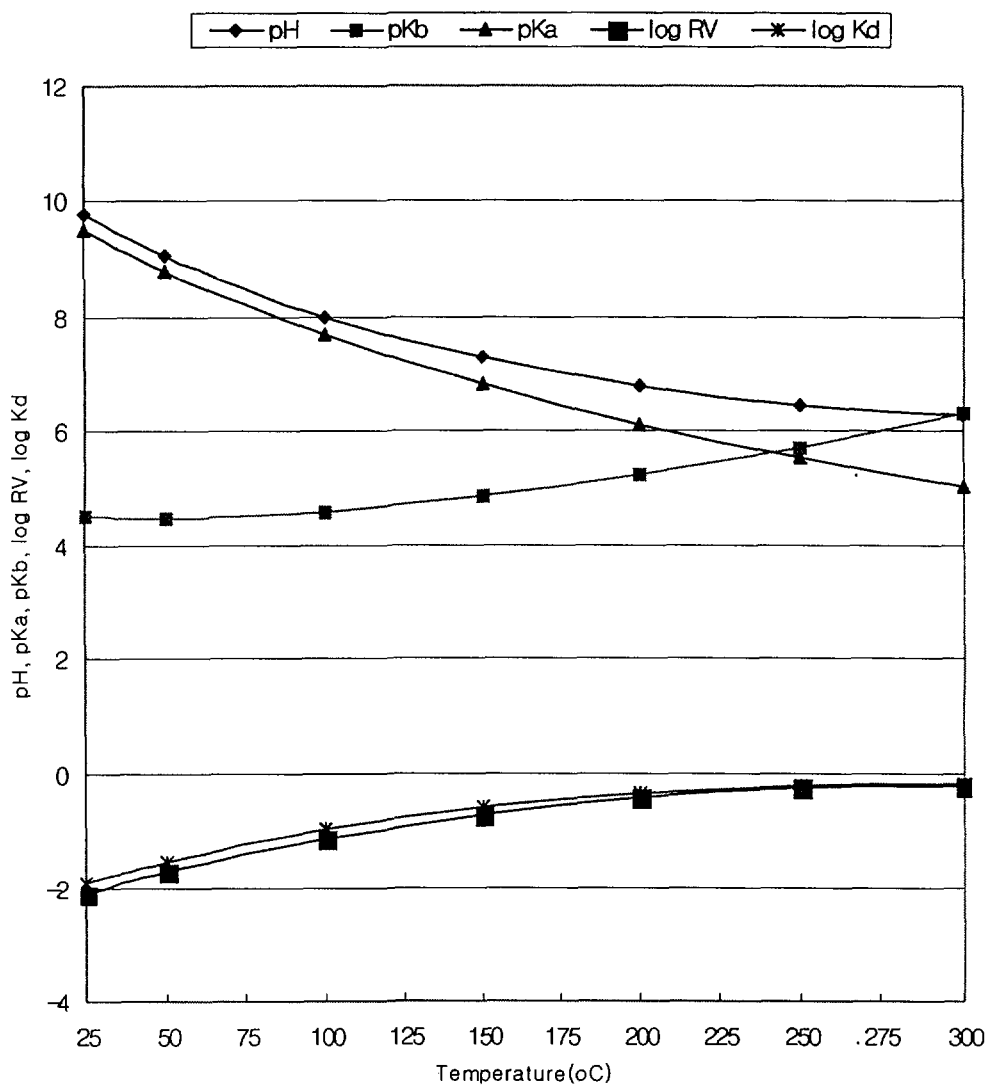


Fig. 2.2.4. pH, pK_a, pK_b, Log RV and Log K_d of ETA(Ethanolamine, 2-Aminoethanol) in an Aqueous Solution at 25~300 °C.

Property of 3-Methoxypropylamine

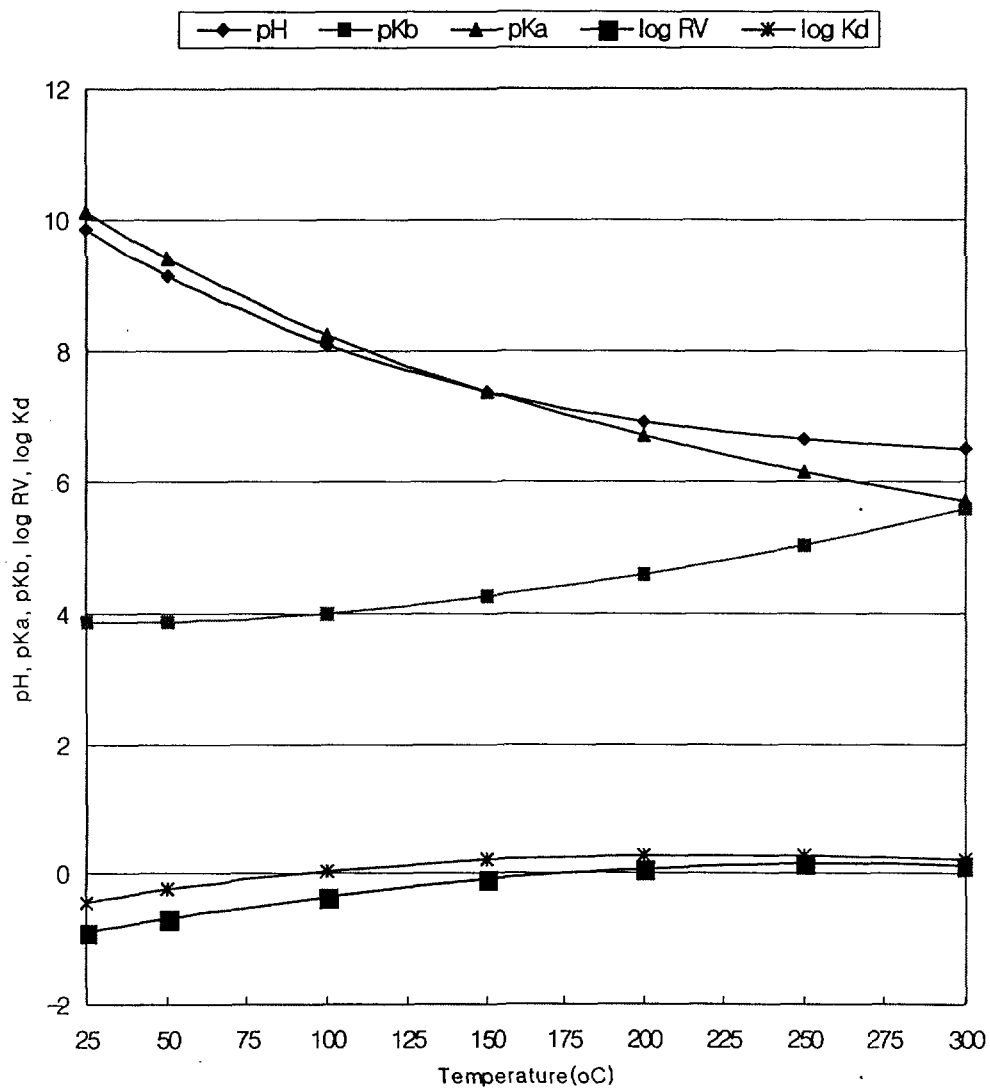


Fig. 2.2.5. pH, pKa, pKb, Log RV and Log Kd of MPA(3-Methoxypropylamine) in an Aqueous Solution at 25~300 °C.

~Fig. 2.2.5와 같이 나타난다.

나. Advanced Amines의 온도에 따른 염기세기 특성

각 Amine이 수용액 중에 10 ppm씩 함유될 때 25~300 °C 범위에서의 온도에 따른 pK_b 를 비교하여 도시하면 Fig. 2.2.6과 같으며, 각 Amine의 pK_b 크기는 MPA < AMP < ETA < Morpholine~Ammonia의 순서로 나타났다.

이는, 각 계통부위에서 요구되는 일정한 계통수 pH를 만족시키기 위해서 주입되어야 하는 상대적 양은 염기세기가 가장 작은 Ammonia나 Morpholine의 경우에 가장 많아야 하는 반면, 염기세기가 가장 큰 MPA는 가장 적어도 가능하다는 것을 의미한다.

한편, 계통수 내의 용존 이온이 많이 존재하면 탈염기 이온교환수지의 이온교환 용량에 그만큼 부담을 주게 된다. 이는 비용-효과 측면에서, 동일한 요구 pH를 위해 주입되어야 하는 Amine 양과 가격이 가급적 낮을수록 바람직할 것이다.

이러한 관점에서 보면, 염기세기가 상대적으로 가장 작은 MPA가 가장 좋은 장점을 지닌다고 할 수 있다.

3. Advanced Amines의 온도에 따른 증기상-액상 간의 분배계수

Amine의 기본특성 결과들을 비교하여 Advanced Amine의 증기상-액상 간의 분배특성을 평가하였다.

가. Amines의 상대휘발도와 분배계수

이차계통수 pH 제어제의 가장 주요한 물리적 요건중의 하나는, 그 화합물이 이차계통수 온도범위에서 계통수가 액상 및 증기상으로 분리되는 영역에서 어느 정도로 분배되는가 하는 점이다. 상대휘발도 RV는 이를 정량화한 수치인 반면, 분배계수 K_d 는, 이온화된 Amine이 물 속에서 잘 용해되기 때문에 휘발할 가능성이 전혀 없다는 것을 감안하여, 이 분을 만큼을 제외하고 정량화한 수치이다. 각 Amine이 10 ppm의 농도일 때 RV 및 K_d 의 지수값은 Fig. 2.2.1~Fig. 2.2.5와 같이 나타나며, 전반적으로 두 값이 거의 유사하다. K_d 는, 앞 절의 식 (6)과 같이 농도에 의존하지 않기 때문에, Amine이 증기-물 회로에서 분배되는 정도를 계산하는 데 사용할 수 있다.

나. Amines의 온도에 따른 증기상-액상간 분배계수 특성

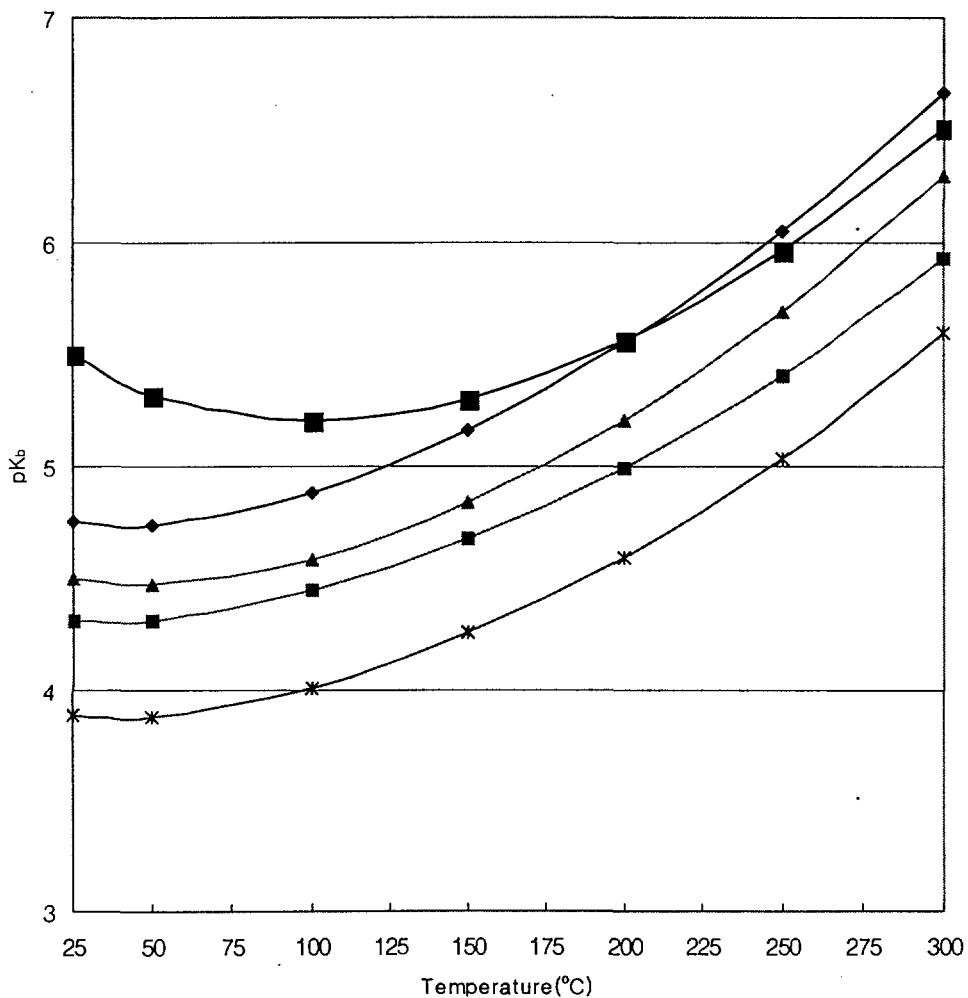


Fig. 2.2.6. pK_b of Ammonia, Morpholine, AMP, ETA and MPA at 25~300 °C.

각 Amine의 K_d 값을 중심으로 pH 제어제의 요구특성을 평가하였다. 각 Amine이 수용액 중에 10 ppm씩 함유될 때 25~300 °C 범위에서의 온도에 따른 Log K_d 를 비교하여 도시하면 Fig. 2.2.7과 같으며, 각 Amine의 Log K_d 크기는 ETA~AMP < Morpholine < MPA < Ammonia의 순서로 나타났다.

Ammonia와 같이 pK_d 가 0.5 이상인 Amine은 증기발생기의 이중상 영역에서 증기상으로 더 휘발하고 이 증기상이 다시 액상으로 응축되는 영역에서는 액상의 Amine 농도가 증기상의 농도보다 더 작아진다. 따라서 그 계통부위 이후에는 pH가 감소하고 부식이 가속되는 pH 분위기가 조성된다.

이차계통수 pH 제어제가 증기상과 액상에서 동일하게 분배되어 K_d 값이 1 (Log K_d = 0)에 접근할 경우에는 증기-물 회로 상의 전체 부위에서 동일한 pH를 유지할 수 있다.

ETA나 Morpholine과 같이 K_d 가 1보다 더 낮은 Amine은 액상으로 더 많이 분배되어 pH를 더 높게 하므로, 젖은 증기 파이핑과 같은 영역을 보호하는데에 유용하게 된다.

4. Advanced Amines의 열분해 특성

EPRI의 Amine 열분해에 대한 연구결과 [4]를 근거로 하여, Advanced Amine의 열분해 특성을 평가하였다.

가. Amine 열분해의 pH 제어제 특성에 미치는 영향

유기물 형태의 Amine은 고온조건 하에서 Ammonia나 Acetate 또는 Fromate 형태로 파손될 수 있으며, 이들은 Amine의 이온화 평형상수와 증기상-액상 분배계수에 영향을 미치게 되고, 궁극적으로 계통수의 pH에 영향을 준다 (Fig. 2.1.8 및 Fig. 2.1.9 참조).

나. Amine의 고온조건 하에서의 열분해 특성

EPRI의 Model Boiler Test 결과 및 PWR 조건하에서 추정된 각 Amine의 열분해 특성 (Table 2.1.3 참조) [4]은, 급수계통 및 보일러 부분의 체류시간이 PWR에서 보다는 각각 약 5.4 배 및 약 77 배나 더 길었고, 높은 산소농도 조건하에서의 최종급수 산소농도가 PWR 복수 내에서보다 약 100 배정도 더 컸으나, Amine의 열분해 특성을 비교하기 위해 이를 사용하여 도시하였고 그 결과는 Fig. 2.2.8과 같이 나타났다.

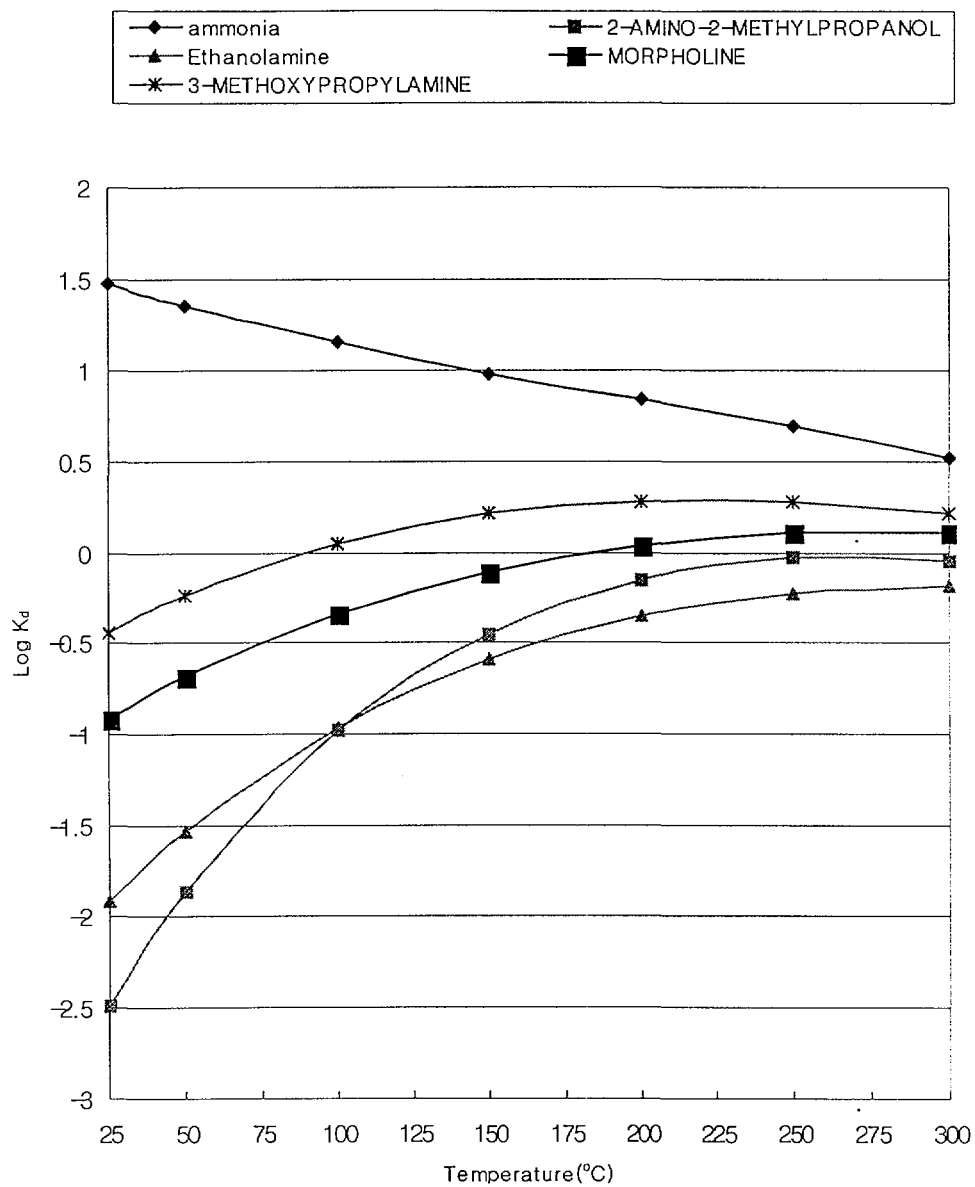


Fig. 2.2.7. Log K_d of Ammonia, Morpholine, AMP, ETA and MPA at 25~300 °C.

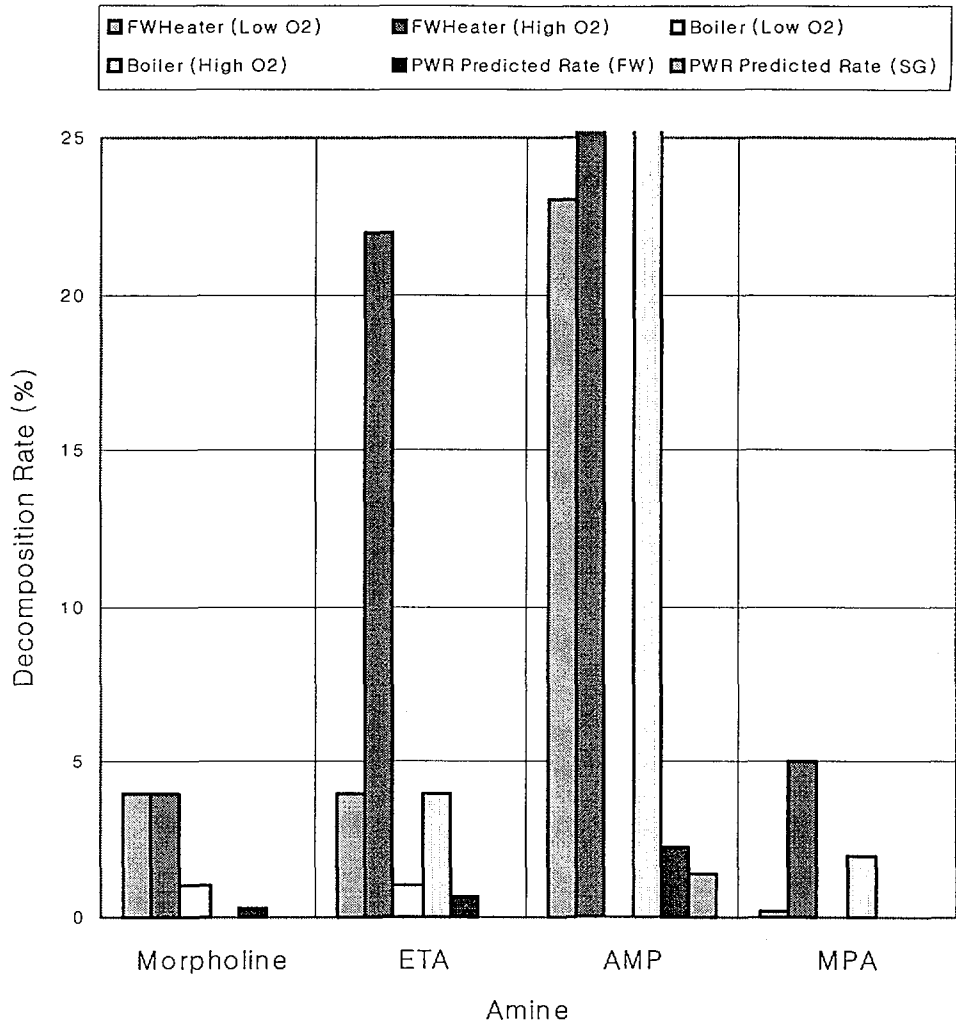


Fig. 2.2.8. Measured and Predicted Amine Decomposition (%) [EPRI].

PWR 이차측 급수계통 및 증기발생기에서의 수화학 조건에서 추정된 Amine의 열 분해율은 각각 MPA (0.007 %, 0 %) < Morpholine (0.3 %, 0.01 %) < ETA (0.7 %, 0.001 %) < AMP (2.3 %, 1.4 %)의 순서로 나타났다.

모델 보일러 급수 가열기 내에서의 Amine의 평균 분해생성물 농도 (Table 2.1.4 참조) [4]를 도시하면 Fig. 2.2.9와 같으며, 계통수 내의 용존산소 농도가 낮을 경우에는, Fig. 2.2.10과 같이, Ammonia의 생성량이 ETA (0.3 ppb) < Morpholine (2 ppb) < MPA (4 ppb) < AMP (79 ppb)의 순서로, Acetate의 생성량이 AMP (4 ppb) < Morpholine (8 ppb)~MPA (7 ppb) < ETA (17 ppb) < Ammonia (20 ppb)의 순서로, Formate의 생성량이 AMP (3 ppb) < Morpholine (5 ppb) < MPA (8 ppb) < ETA (14 ppb) < Ammonia (16 ppb)의 순서로 나타났다.

용존산소의 농도가 높을 경우에는 (Table 2.1.3 참조) [4], Ammonia 생성량이 Morpholine (11 ppb) < MPA (17 ppb) < ETA (58 ppb) < AMP (72 ppb)의 순서로, Acetate 생성량이 MPA (7 ppb) < Ammonia (9 ppb) < AMP (11 ppb) < Morpholine (13 ppb) < ETA (20 ppb)의 순서로, Formate의 생성량이 Ammonia (16 ppb) < Morpholine (19 ppb) < MPA (29 ppb) < AMP (34 ppb) < ETA (122 ppb)의 순서로 나타났다.

5. Advanced Amines의 계통설비에 대한 영향 및 가격

Advanced Amines에 대한 pH 제어제 평가를 위한 계통설비에 미치는 영향과 가격에 대해 살펴보았다.

가. Advanced Amines의 계통설비에 대한 영향

Table 2.1.1에 열거된 대부분의 Amine들에 대해 전체를 탄소강 재질로 건조한 모델 보일러에서 대략 30 일간 수행한 시험 [10] 결과에서는, 모든 Amine이 PWR 용도를 위해 사용이 가능한 것으로 제시되었다. Advanced Amine이 모두 Ammonia보다 덜 휘발성이기 때문에, 증기발생기의 액상영역 내 pH_t가 증가할 것이며, 틈새형태가 아닌 영역에서의 Shell 재질 및 지지대와 같은 탄소강 증기발생기 설비들의 부식률을 감소시킬 수 있을 것이다.

20± ppm의 Advanced Amines 수용액 내에서 전형적인 증기발생기 재질들의 거동을 평가한 CERT(Constant Extension Rate Test) 결과에서는 [4], Alloy 600 세관 (Mill Annealed, Sensitized 및 Thermally Treated) 시편을

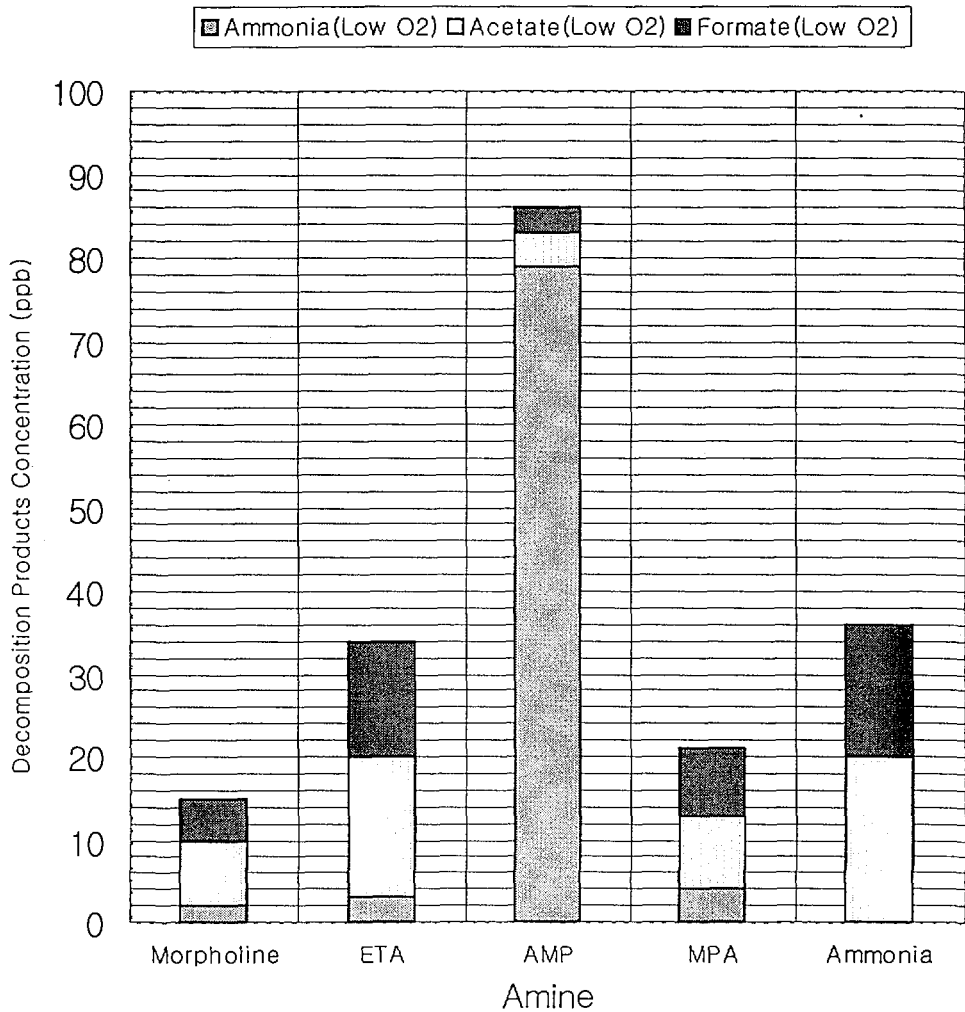


Fig. 2.2.9. Average Decomposition Products Concentrations Generated under Low Oxygen Concentration in the Model Boiler Feedwater Heater (ppb) [4].

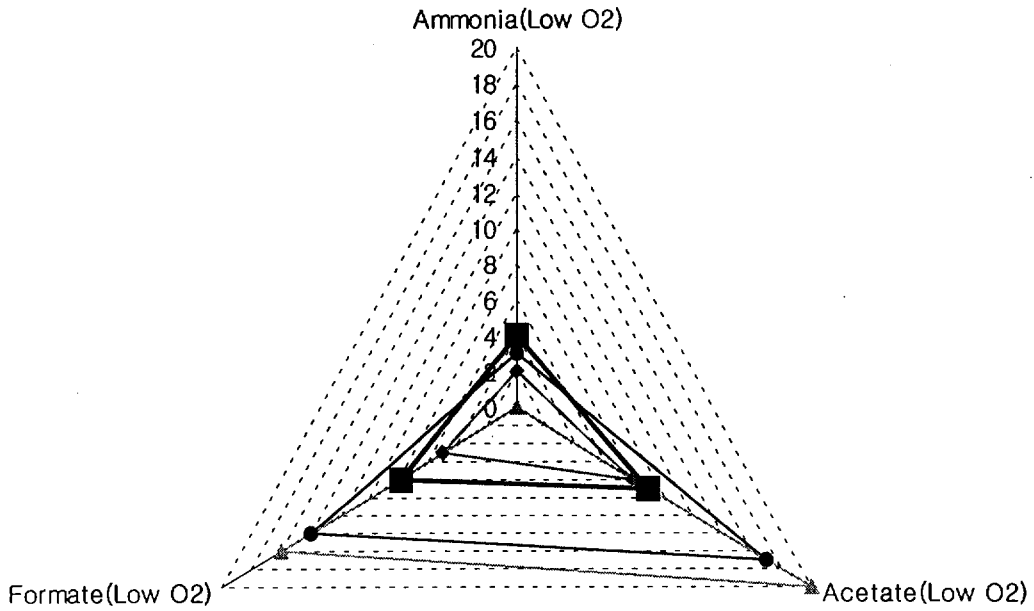
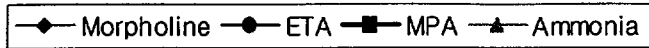


Fig. 2.2.10. Average Decomposition Products Concentrations Generated under Low Oxygen Concentration in the Model Boiler Feedwater Heater (ppb) [4].

315 °C까지 가열한 후 시편파괴까지 5×10^{-7} in/sec로 연신하였으나, 응력부식 균열은 개시되지 않았음을 보였다. 또한 열속 틈새시험(Heat Flux Crevice Test) 결과에서도 이들 Amine이 RSG 증기발생기 틈새부식에 직접적인 영향을 거의 주지 않는 것으로 제시되었다.

나. Advanced Amines의 가격

pH 제어를 위해 적용될 적절한 Amine을 결정하기 위해서는 다양한 선택에 따른 비용-효과 분석을 수행하여야 한다. 급수 내의 철농도 1 ppb를 저감하면, 이는 PWR에서 증기발생기로 이동되는 철 성분을 150 g/일 이상으로 감소시키는 결과가 된다. 부식생성물 부하에 연계되는 직접 및 간접경비들은 Amine의 가격이나 탈염기 운전경비 등과 균형을 이루어야만 한다. 다양한 비용-효과 분석인자들을 정확하게 분석하는 것은 매우 용이하지 않으며, 금번에는 Amine의 가격에 대해 살펴보았다.

Table 2.2.1과 같이, Amine의 당량당 상대적인 가격은 ETA를 기준으로 할 경우, Ammonia (0.16) < ETA (1.0) < AMP~MPA (1.46) < Morpholine (2.99)로 계산되지만, 서로 대체하여 사용할 경우에 그 비용간의 차이는, Ammonia의 경우 급수 pH_{25°C}를 9.2에서 9.5으로 증가시킬 때의 운전 및 보수 비용이 2~3 배로 증가하는 측면을 고려하면, 그 영향이 그리 크지 않을 것이라고 추정된다.

그러나, Advanced Amines의 평가를 위해서는, Amine이 이차계통 수화학 조건 하에서 탄소강의 침식 및 부식에 미치는 영향을 실험적으로 평가하여야 하며, 보다 구체적인 비용-효과 분석이 수반되어야 할 것이다.

Table 2.2.1. Relative Equivalent Costs of Advanced Amines.

Amine	Equiv. Wt.	Cost (\$/lb)	Equiv. Cost (\$/Equiv.Wt)	Rel. Equiv. Cost
Morpholine	87	3.9	339.3	2.99
ETA	61	1.86	113.46	1.00
AMP	89	1.86	165.54	1.46
MPA	89	1.86	165.54	1.46
Ammonia	17	1.1	18.7	0.16

Ac amine의 적용방향

상기의 Amine 특성들을 중심으로 그 적용방향을 고찰하였다.

가. 단일 Amine계의 적용방향

Ammonia를 대체할 수 있는 PWR 이차계통수 pH 제어제는, 염기세기 측면에서 MPA나 AMP 또는 ETA가, 분배계수 측면에서 MPA나 Morpholine 또는 ETA가 낮다고 할 수 있으며, 급수계통이나 증기발생기 조건에서 추정된 열분해를 측면을 감안하면 AMP는 제외하는 것이 바람직할 것이다.

염기세기와 분배계수 및 열 안정성을 모두 고려한다면 MPA가 가장 낮다고 판단되며, 급수 내 철 농도를 가장 낮게 유지해 주는 미국 PWR에서의 단일 Amine 적용사례 (Fig. 1.1.1 참조)에서 그 가능성을 찾아볼 수 있다.

나. 혼합 Amine계의 적용방향

매우 낮은 Log K_d 를 지닌 Amine은 FAC 제어를 위한 젖은 증기영역의 보호역할이 뛰어나지만, 복수계통의 일반부식에 대해서는 미흡할 수 있다. 저온영역의 Feed Train에서는 Amine의 첨가속도가 낮을 수 있기 때문에, 저온영역 급수부위에서의 Amine 요구농도를 만족하지 못할 수 있다.

이를 위해서는, 아주 낮은 Log K_d 의 ETA에 상대적으로 높은 Log K_d 의 MPA나 Morpholine을 소량 혼합하는 방향이 바람직할 것이며, 그 가능성을 급수 내 철 농도가 가장 낮은 혼합 Amine의 적용사례 (Fig. 1.1.1 참조)에서 찾아볼 수 있다.

제 3 절 Advanced Amine의 pH 제어에 미치는 용존 유기물의 영향 및 광-촉매 분해특성

본 절에서는, PWR 원전 이차계통수 Advanced Amine의 pH 제어에 미치는 계통수의 원수 중에 용존된 유기물의 영향, 및 이차폐기물 없이 이들을 제거할 수 있는 광-촉매 분해특성에 대해 고찰하였다.

1. PWR 이차계통수에 미치는 용존 유기물의 영향

원전 냉각계통의 계통수는 반응도 제어나 계통재질의 건전성 및 부식을 최소화하기 위해 설정된 임계 화학제어 항목에 준하여 일정한 운전지침에 따라 관리되고 있다. 이러한 계통수 화학제어 지침은 분석방법, 데이터 관리와 감시 및 효율적 수화학 제어체계의 수행 등에 대한 운전사례를 근거로 개선된 새로운 화학관리지침을 적용해 오고 있다. 수질관리 항목 중 재료부식에 대한 용존 유기물의 영향은, 적절한 관리지침과 분석방법 등이 미비하여 아직 그 현상을 규명하기 위한 운전 데이터나 관련자료가 거의 없는 실정이며, 재료의 건전성에 미치는 영향에 대한 체계적 평가가 없기 때문에, 중요도가 낮은 수질항목으로만 고려되고 있다. 그러나, 용존 유기불순물이나 유기첨가제 등의 거동은 무기물보다 잘 알려지지 않았지만, 다음과 같은 사례들에 근거하여, 별도로 고려해야 할 주요한 대상으로 인식되고 있다.

이미 착화합물 시약이나 고분자 분산제와 같은, 유기물이 함유된 수처리 첨가제가 수년간 사용되고 있어서 유기물이나 분해생성물들이 계통수 내에 항상 존재할 수 있다고 인식되면서도, 최근에 들어서야 이들이 고온의 계통수를 통과할 때, Fig. 2.3.1과 같이, 분해되어 특정한 화합물의 형태로 전환되고 계통 내에 불균일하게 농축된다는 사실이 밝혀졌다. 이 용존 유기불순물의 존재는 발전용 터빈의 디스크나 블레이드의 부식결함을 야기하는 원인으로 주목되고 있다.

유기산이나 다른 화합물과 같은 용존 유기물의 분해생성물은, 많은 양의 오일 또는 응축수 탈염기의 미세한 수지가 유입될 수 있는 화력 및 원자력발전소에서, 계통부식 원인의 주요한 요소로 알려지고 있다. 용존 산화성 유기물의 유입은, 탈염기 수지파편의 침출 용해, 고온수 pH 제어용 휘발성 유기 첨가제, 유기 용존산소 포획제(Scavenger), 잔류된 유기

세정용매나 계통유탄유, Biomass를 함유한 보충수 등으로부터 기인할 수 있다.

이차계통 내에서의 유기 불순물 거동은, 용존 유기물이 방사선이나 계통수의 고온조건 하에서 방사분해 또는 열분해에 의해 짧은 사슬을 지닌 유기산 형태로 변화하여 최종적으로 더 작은 분자형태인 이산화탄소의 형태로 전환된다. 이들은 증기-복수와 같은 이중상(Dual-Phase) 영역의 액상 막의 pH를 부분적으로 낮추거나 전도도를 상승시키므로서 Magnetite 등의 성분이 용출하는 것을 촉진하고 부식속도를 증가시킨다. 유기 불순물이 고온계통이나 방사선장에 노출될 때 계통수는 보다 더 산성인 분위기에 도달하고 계통재질의 표면은 산화분해가 일어날 수 있다. 즉, 철이나 구리 등 계통재질의 표면은, 이차측 고온수 환경에서 증기속촉매로 작용하면서 자신이 산화되거나, 일차측 냉각재 계통과 같은 방사선장 분위기에서 방사분해를 수반하여 산화분해 속도가 빠르게 진행된다.

용해성 유기물이 고온에서 분해되어 생성되는 분해생성물의 특성과 이들이 재료부식에 미치는 영향은 다음과 같다. 우선, 계통수의 전기전도도를 상승시키는 한편, 최종 분해생성물인 Carbonate는 Inconel-600 합금 튜브의 Intergranular Attack을 가속하며, 특히 pH 제어용 Ammonia가 존재하는 경우에는 아주 용해성이 큰 Ammonium Carbonate 형태로 복수 내에 존재하게 되므로 구리합금이나 탄소강 등의 부식을 촉진한다. 산화성 분해생성물의 용출에 의해 생성되는 이온형태의 최종생성물인 Carbonate와 Bicarbonate는 탈염기의 탈-이온 공정에서 이온제거 부담을 가중시키는 동시에, 이온농도에 비례하는 비전도도가 증가하므로 응력부식 균열이나 부식생성물의 이동을 증가시킨다.

따라서, 나날이 엄격해지고 있는 이차계통수 수질에 대한 요구조건과 더불어 특히 전도도의 상한치를 만족하기 위해서는 유기 불순물들이 필수적으로 제거되어야 한다.

본 연구에서는, 원전 이차계통수의 전도도나 pH에 직접 영향을 미치는 용존 산화성 유기물들이 엄격한 수질관리 측면에서 주의 깊게 고려하여야 할 수질관리 항목이라는 점을 배경으로 하여, 용존 유기물을 함유한 계통수의 비전도도 측정에 의한 간접평가 방법을 정립하고, 계통수의 비이상적 수질전도도의 상승과 pH의 저하 등에 영향을 미치는 용존 유기물의 거동을 고찰한 바 있으며, 그 내용은 다음과 같다.

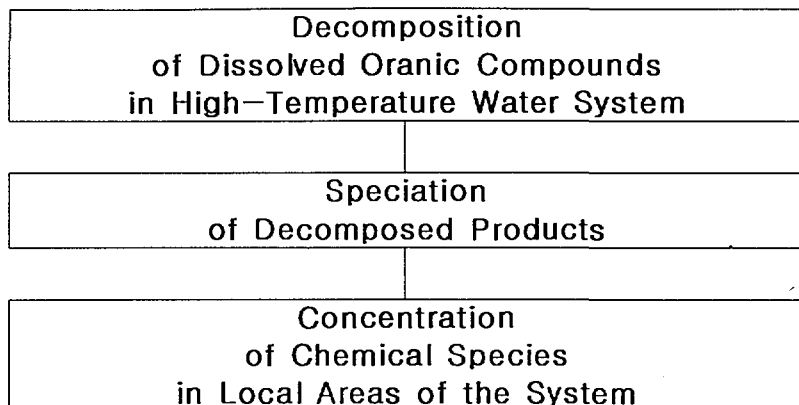


Fig. 2.3.1. Transport of Organics in the High-Temperature Water System.

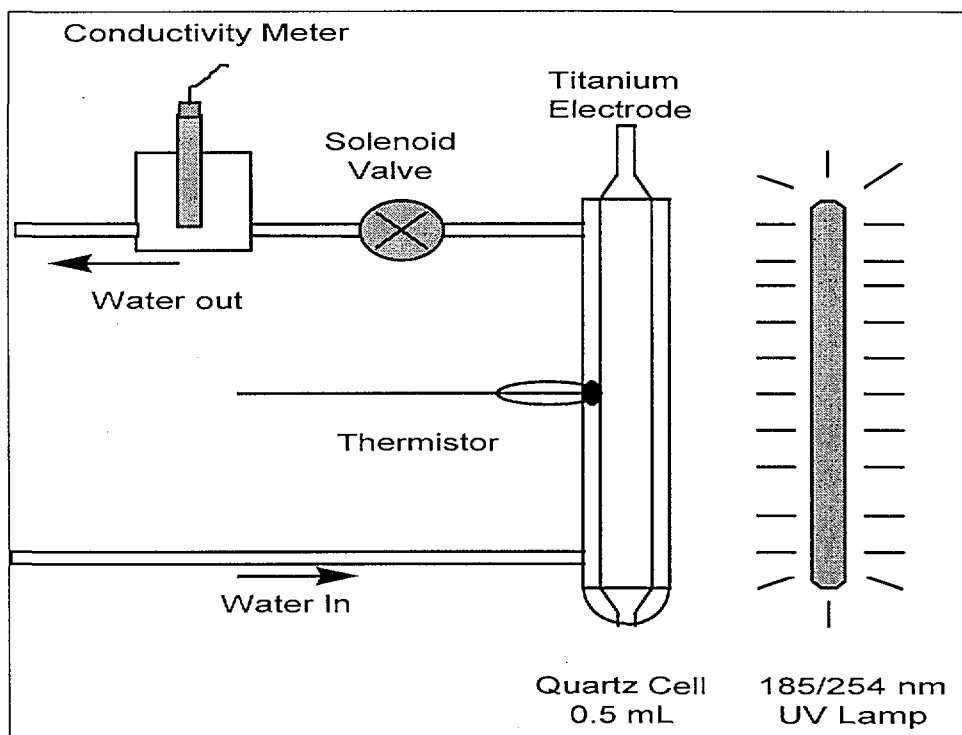


Fig. 2.3.2. Schematic Diagram of Photo-Oxidation Cell with UV Lamp.

가. Carbonic Acid의 열역학적 평형특성

유기화합물은 수용액에서 복잡한 비화학양론적(Nonstiochiometric)으로 존재하며, 원자로 계통수의 고온 분위기에서 다음의 반응식과 같이 최종 분해생성물인 이산화탄소를 생성하고 이 생성량은 분해전 초기에 존재하는 Total Dissolved Oxidizable Carbon농도에 비례한다.



용존 이산화탄소는 수소이온과 Bicarbonate 이온 등으로 분해되고 이에 따라 전도도가 상승한다. 일단 생성된 이산화탄소는 액상형태의 이산화탄소인 Carbonic Acid로 된다. 수용액 내 Carbonic Acid의 열역학적 평형거동에서는 액상의 Carbonic Acid와 기상의 이산화탄소가 용해도에 의존하여 기액평형을 형성하는 데, 그중 일부는 다음의 식과 같이 Bicarbonate 및 Carbonate 형태로 해리된다. 즉,



이며, 물의 이온적(Ion Product)은



이다. 상기의 화학평형반응은 물의 이온적 관계식 ($K_w = [H^+][OH^-]$)에 연관하여 평형상수의 항을 지닌 비선형 평형관계식으로 나타낼 수 있다. 이온하전 수지(Ionic Charge Balance) 식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$[H^+] - [HCO_3^-] - [OH^-] - 2[CO_3^{2-}] = 0 \quad (12)$$

총 산화성유기물의 농도는 다음식으로 쓸 수 있다.

$$\sum [C] = [CO_2(aq)] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (13)$$

이온세기(ionic strength)의 영향을 고려한 몰활동도계수(Molal Ionic Activity Coefficient)를 계산하기 위해 활동도계수(γ)가 이온세기의 함수로 나타나는 다음의 Debye-Hukel 관계식을 사용하였다.

$$\log \gamma_z = (-z^2 A I^{0.5}) / (1 + 1.5 I^{0.5}) \quad (14)$$

여기에서, z 는 이온하전량, A 는 Debye-Hukel 상수, I 는 이온세기를 나타내며

각 이온들과의 관계식은 다음과 같다.

$$I = \frac{1}{2} \{ [H^+] + [HCO_3^-] + [OH^-] + 4[CO_3^{2-}] \} \quad (15)$$

평형상수는 자유에너지(Free Energy)의 변화와 다음과 같은 관계가 있다.

$$\Delta G^0(T) = -R T \ln K^0(T) \quad (16)$$

용존 화학종의 반응 평형상수를 구하기 위해, 화학반응 및 생성물의 생성 자유에너지 변화 값으로부터 임의온도에서의 자유에너지 변화 값을 얻을 수 있으며, 반응 평형상수는 자유에너지 변화 값과 다음의 관계를 가지고 있다.

$$\begin{aligned} \Delta G^0(T) &= \Delta G^0(298.15) - \Delta S^0(T - 298.15) \\ &+ \Delta C_P^0(T - 298.15) - \Delta C_P^0 T \ln(T / 298.15) \end{aligned} \quad (17)$$

이때 사용된 생성 자유에너지 변화 값은 실험 값으로 도출된 가장 신뢰성 있는 데이터를 사용하였다. 마찬가지로 고온에서의 Carbonic Acid 해리에 관련된 자유에너지 변화 값은 엔트로피 변화 값과 이 온도 구간에서의 평균 열용량 변화 값을 포함하는 관계식으로부터 구하였다.

열역학적 용액평형 계산을 위하여 위 식들의 평형관계식과 더불어 물의 해리 평형상수를 고려하여 몰랄농도의 향으로 Charge Balance와 Total Dissolved Carbon 농도식 등으로 구성되는 비선형식들을 유도할 수 있으며 이들 연립방정식의 해가 평형농도로 구해진다.

Carbonic Acid의 용해도와 Bicarbonate 및 Carbonate로의 해리에 관련되는 열역학적 평형물성 값들은 Table 2.3.1에 나타내었는데 이 물성값들은 가장 신뢰성 있는 실험데이터로부터 구한 값들이다. 비교적 묽은 전해질 용액에서 비전도도(K)를 구하기 위하여 다음의 관계식을 이용하였다. 비전도도는 개개성분의 이온전도도(Ionic Conductance)와 각 농도와의 적을 합하여 구하였다. 즉,

$$K = \frac{d}{1000} \sum m_i \lambda_i \quad (18)$$

이며, m은 용액 1000 g내에 존재하는 이온당량(Ionic Equivalent)을 나타낸다.

Table 2.3.2은 식 (18)에서 사용된 개개성분의 온도별 이온의 Ionic Conductance 값들이다. 용해성 유기물의 분해생성물이 휘발성 무기물 형태인 Carbonic Acid이기 때문에 식(19)와 같이 겉보기 분배계수를 정의하여 쓸 수 있다.

Table 2.3.1. Equilibrium Properties for Carbonic Acid System.

Reactions	Equilibrium properties
$\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$	$\Delta G^0_{298} = 2003 \text{ cal mol}^{-1}$. $\Delta S^0_{298} = -23.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ $C_p = 36 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$
$\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{OH}^- = \text{HCO}_3^-$	$\Delta G^0_{298} = 10,406 \text{ cal mol}^{-1}$, $\Delta S^0_{298} = -372 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ $C_p = 19.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$
$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta G^0_{298} = 5000 \text{ cal mol}^{-1}$ $\Delta S^0_{298} = -16.16 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$, $\Delta C_p = -21.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$

Table 2.3.2. Limiting Ionic Conductance of the Ions ($\text{Siemens} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$).

Ion	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)					
	0	18	25	100	200	300
H^+	225	315	349.8	634	824	894
OH^-	105	171	198.3	447	701	821
HCO_3^-	24	43.9	51.5	156	306	460

$$D_{app.} = \frac{(\text{Molarity of CO}_2)_{\text{gas phase}}}{\sum (\text{Molarity of Carbon Species})_{\text{aqueous phase}}} \quad (19)$$

Carbonic Acid의 분배계수는 액상에서 존재할 수 있는 탄소 화학종들에 대한 기상의 이산화탄소의 몰비로 구할 수 있다. 휘발성 Carbonic Acid는 계통을 통하여 증기발생기와 같은 이중상 영역에서 물-상과 수증기상으로 분배된다. 이 휘발도에 의한 분배는 온도의 의존성이 크기 때문에 수증기로부터 응축되는 액막(Liquid Film)에서 Carbonic Acid에 의한 국부적 pH 저감효과를 가져오기도 한다.

나. 수용액 내 Carbonic Acid의 평형특성 실험방법

Salicylic Acid (2-Hydroxybenzoic Acid, M.W. : 138.12) 모의용액에서 분해된 유기물의 비전도도를 확인하는 검정실험을 수행하였다. 사용된 UV 선원이 장착된 유기물 산화계통(Organics Oxidation System)은 Millipore의 A10 TOC(Total Organic Carbon Content) 모니터를 사용하였다. 185/254 nm의 UV 영역에서 Fig. 2.3.2의 Titanium Dioxide로 코팅된 석영(Quartz)관 입구에서 초순수(Ultrapure Water)의 흐름에 낮은 농도의 모의용액을 주입하여 TOC를 측정 후 출구에서 전도도 셀을 부착하여 비전도도를 측정하였다.

다. 수용액 내 Carbonic Acid의 평형특성 실험결과 및 고찰

열역학적 용액평형 계산으로부터, Dissolved Total Organic Carbon이 완전히 산화 분해되어 Carbonic Acid로 될 때 존재할 수 있는 평형 탄소 화학종 즉, 기상의 이산화탄소 및 액상의 Carbonic Acid, Bicarbonate, Carbonate의 평형농도를 계산하였다. 한편, 각각의 이온세기 값, pH 및 이온성 탄소 화학종들이 전도도에 기여하는 정도를 Table 2.3.3~Table 2.3.5와 같이 계산하였다. 이 경우는 25 °C에서의 계산 값이며 고온에서도 마찬가지로 전도도 값이나 pH 값을 추정할 수가 있다.

Fig. 2.3.3은 온도별로 Total Dissolved Carbon 화학종이 완전히 산화 분해될 때 기여하는 비전도도의 변화를 나타낸 것이다. 비전도도 값은, 순수에 가까울수록 TOC 값이 증가함에 따라 낮은 증가율을 보이다가 지수적으로 증가함을 나타내었고, 고온수일수록 비전도도 값은 증가하였다.

Fig. 2.3.4는 Dissolved Carbon 화학종이 완전히 산화분해 될 때 온도별 pH의 변화를 보여준다. TOC 값이 증가할수록 그리고 온도가 증가할수록 pH는

Table 2.3.3. Equilibrium Concentrations (molal) of Dissolved Carbon Species as a Function of CO₂ Partial Pressure at 25°C.

P _{CO₂} (bar.)	CO ₂ (aq.)	H ⁺	HCO ₃ ⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	Ionic strength	pH	Conductivity (μS/cm)	Total carbon species (ppm)
1.10E-07	3.74E-09	1.06E-07	1.46E-08	9.16E-08	6.18E-12	1.06E-07	6.97	5.61E-02	1.05E-03
1.20E-07	4.08E-09	1.07E-07	1.58E-08	9.10E-08	6.66E-12	1.07E-07	6.97	5.62E-02	1.14E-03
1.30E-07	4.42E-09	1.08E-07	1.70E-08	9.05E-08	7.13E-12	1.08E-07	6.97	5.64E-02	1.23E-03
1.40E-07	4.76E-09	1.08E-07	1.82E-08	8.99E-08	7.58E-12	1.08E-07	6.97	5.66E-02	1.32E-03
1.50E-07	5.10E-09	1.09E-07	1.94E-08	8.94E-08	8.03E-12	1.09E-07	6.96	5.68E-02	1.41E-03
1.70E-07	5.78E-09	1.10E-07	2.17E-08	8.84E-08	8.89E-12	1.10E-07	6.96	5.71E-02	1.58E-03
2.00E-07	5.90E-09	1.12E-07	2.51E-08	8.69E-08	1.01E-11	1.12E-07	6.95	5.72E-02	1.83E-03
2.10E-07	7.14E-09	1.13E-07	2.52E-08	8.64E-08	1.05E-11	1.13E-07	6.95	5.79E-02	1.91E-03
2.20E-07	7.48E-09	1.13E-07	2.73E-08	8.59E-08	1.09E-11	1.13E-07	6.95	5.80E-02	2.00E-03
2.50E-07	8.50E-09	1.15E-07	3.05E-08	8.45E-08	1.20E-11	1.15E-07	6.94	5.86E-02	2.24E-03
3.00E-07	1.02E-08	1.18E-07	3.57E-08	8.24E-08	1.36E-11	1.18E-07	6.93	5.95E-02	2.63E-03
3.50E-07	1.19E-08	1.21E-07	4.07E-08	8.04E-08	1.51E-11	1.21E-07	6.92	6.04E-02	3.00E-03
4.00E-07	1.36E-08	1.24E-07	4.54E-08	7.85E-08	1.65E-11	1.24E-07	6.91	6.12E-02	3.37E-03
5.00E-07	1.70E-08	1.29E-07	5.43E-08	7.51E-08	1.89E-11	1.29E-07	6.89	6.30E-02	4.06E-03
6.00E-07	2.04E-08	1.35E-07	6.26E-08	7.22E-08	2.09E-11	1.35E-07	6.87	6.47E-02	4.72E-03
7.00E-07	2.38E-08	1.40E-07	7.04E-08	6.95E-08	2.27E-11	1.40E-07	6.85	6.64E-02	5.34E-03
8.00E-07	2.72E-08	1.45E-07	7.77E-08	6.71E-08	2.42E-11	1.45E-07	6.84	6.80E-02	5.94E-03
9.00E-07	3.06E-08	1.50E-07	8.46E-08	6.50E-08	2.55E-11	1.50E-07	6.82	6.96E-02	6.51E-03
1.00E-06	3.40E-08	1.54E-07	9.12E-08	6.31E-08	2.66E-11	1.54E-07	6.81	7.12E-02	7.06E-03
1.10E-06	3.74E-08	1.59E-07	9.74E-08	6.13E-08	2.77E-11	1.59E-07	6.8	7.27E-02	7.59E-03
1.20E-06	4.08E-08	1.63E-07	1.03E-07	5.96E-08	2.86E-11	1.63E-07	6.79	7.42E-02	8.11E-03
1.30E-06	4.42E-08	1.67E-07	1.09E-07	5.81E-08	2.94E-11	1.67E-07	6.78	7.57E-02	8.61E-03
1.40E-06	4.76E-08	1.72E-07	1.15E-07	5.67E-08	3.02E-11	1.72E-07	6.77	7.72E-02	9.10E-03
1.50E-06	5.10E-08	1.76E-07	1.20E-07	5.54E-08	3.08E-11	1.76E-07	6.76	7.86E-02	9.57E-03
1.70E-06	5.78E-08	1.83E-07	1.30E-07	5.30E-08	3.20E-11	1.83E-07	6.74	8.14E-02	1.05E-02
2.00E-06	6.80E-08	1.95E-07	1.45E-07	5.00E-08	3.35E-11	1.95E-07	6.71	8.54E-02	1.18E-02
2.10E-06	7.14E-08	1.98E-07	1.49E-07	4.91E-08	3.39E-11	1.98E-07	6.7	8.67E-02	1.22E-02
2.20E-06	7.48E-08	2.02E-07	1.53E-07	4.82E-08	3.43E-11	2.02E-07	6.7	8.80E-02	1.27E-02
2.50E-06	8.50E-08	2.12E-07	1.66E-07	4.59E-08	3.53E-11	2.12E-07	6.67	9.18E-02	1.39E-02
3.00E-06	1.02E-07	2.28E-07	1.85E-07	4.27E-08	3.66E-11	2.28E-07	6.64	9.77E-02	1.58E-02

Table 2.3.4. Equilibrium Concentrations (molal) of Dissolved Carbon Species as a Function of CO₂ Partial Pressure at 25°C (continued).

P _{CO₂} (bar.)	CO ₂ (aq.)	H ⁺	HCO ₃ ⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	Ionic strength	pH	Conductivity (μS/cm)	Total carbon species (ppm)
3.50E-06	1.19E-07	2.43E-07	2.03E-07	4.01E-08	3.76E-11	2.43E-07	6.61	1.03E-01	1.76E-02
4.00E-06	1.36E-07	2.57E-07	2.19E-07	3.79E-08	3.84E-11	2.57E-07	6.59	1.09E-01	1.93E-02
5.00E-06	1.70E-07	2.83E-07	2.49E-07	3.44E-08	3.96E-11	2.83E-07	6.55	1.19E-01	2.26E-02
6.00E-06	2.04E-07	3.07E-07	2.75E-07	3.17E-08	4.04E-11	3.07E-07	6.51	1.28E-01	2.58E-02
7.00E-06	2.38E-07	3.29E-07	2.99E-07	2.96E-08	4.10E-11	3.29E-07	6.48	1.36E-01	2.87E-02
8.00E-06	2.72E-07	3.50E-07	3.22E-07	2.78E-08	4.15E-11	3.50E-07	6.46	1.44E-01	3.16E-02
9.00E-06	3.06E-07	3.69E-07	3.43E-07	2.64E-08	4.19E-11	3.69E-07	6.43	1.52E-01	3.44E-02
1.00E-05	3.40E-07	3.88E-07	3.63E-07	2.51E-08	4.22E-11	3.88E-07	6.41	1.59E-01	3.71E-02
1.10E-05	3.74E-07	4.06E-07	3.82E-07	2.40E-08	4.24E-11	4.06E-07	6.39	1.66E-01	3.97E-02
1.20E-05	4.08E-07	4.23E-07	4.00E-07	2.30E-08	4.26E-11	4.23E-07	6.37	1.73E-01	4.23E-02
1.30E-05	4.42E-07	4.39E-07	4.17E-07	2.22E-08	4.28E-11	4.39E-07	6.36	1.79E-01	4.49E-02
1.40E-05	4.76E-07	4.55E-07	4.33E-07	2.14E-08	4.30E-11	4.55E-07	6.34	1.85E-01	4.74E-02
1.50E-05	5.10E-07	4.70E-07	4.49E-07	2.07E-08	4.31E-11	4.70E-07	6.33	1.92E-01	4.98E-02
1.70E-05	5.78E-07	4.99E-07	4.79E-07	1.95E-08	4.34E-11	4.99E-07	6.3	2.03E-01	5.47E-02
2.00E-05	6.80E-07	5.40E-07	5.22E-07	1.80E-08	4.36E-11	5.40E-07	6.27	2.19E-01	6.17E-02
2.10E-05	7.14E-07	5.53E-07	5.35E-07	1.78E-08	4.37E-11	5.53E-07	6.26	2.24E-01	6.41E-02
2.20E-05	7.48E-07	5.65E-07	5.48E-07	1.72E-08	4.38E-11	5.65E-07	6.25	2.29E-01	6.63E-02
2.30E-05	8.00E-07	6.01E-07	5.85E-07	1.62E-08	4.39E-11	6.01E-07	6.22	2.44E-01	7.31E-02
2.50E-05	1.02E-06	6.57E-07	6.42E-07	1.48E-08	4.41E-11	6.57E-07	6.18	2.66E-01	8.41E-02
3.50E-05	1.19E-06	7.09E-07	6.95E-07	1.37E-08	4.43E-11	7.09E-07	6.15	2.86E-01	9.48E-02
4.00E-05	1.36E-06	7.57E-07	7.44E-07	1.29E-08	4.44E-11	7.57E-07	6.12	3.06E-01	1.05E-01
5.00E-05	1.70E-06	8.45E-07	8.33E-07	1.19E-08	4.46E-11	8.45E-07	6.07	3.41E-01	1.26E-01
6.00E-05	2.04E-06	9.25E-07	9.14E-07	1.05E-08	4.47E-11	9.25E-07	6.03	3.73E-01	1.46E-01
7.00E-05	2.38E-06	9.98E-07	9.88E-07	9.76E-09	4.47E-11	9.98E-07	6	4.02E-01	1.65E-01
8.00E-05	2.72E-06	1.07E-06	1.06E-06	9.14E-09	4.48E-11	1.07E-06	5.97	4.29E-01	1.84E-01
9.00E-05	3.06E-06	1.13E-06	1.12E-06	8.62E-09	4.49E-11	1.13E-06	5.95	4.55E-01	2.03E-01
1.00E-04	3.40E-06	1.19E-06	1.18E-06	8.18E-09	4.49E-11	1.19E-06	5.92	4.79E-01	2.22E-01
1.10E-04	3.74E-06	1.25E-06	1.24E-06	7.80E-09	4.49E-11	1.25E-06	5.9	5.02E-01	2.40E-01
1.20E-04	4.08E-06	1.30E-06	1.30E-06	7.47E-09	4.50E-11	1.30E-06	5.88	5.24E-01	2.59E-01
1.30E-04	4.42E-06	1.36E-06	1.35E-06	7.19E-09	4.50E-11	1.36E-06	5.87	5.46E-01	2.77E-01
1.40E-04	4.76E-06	1.41E-06	1.40E-06	6.92E-09	4.50E-11	1.41E-06	5.85	5.68E-01	2.95E-01
1.50E-04	5.10E-06	1.46E-06	1.45E-06	6.69E-09	4.50E-11	1.46E-06	5.84	5.89E-01	3.13E-01
1.70E-04	5.78E-06	1.55E-06	1.54E-06	6.28E-09	4.51E-11	1.55E-06	5.81	6.23E-01	3.45E-01
2.00E-04	6.80E-06	1.68E-06	1.68E-06	5.80E-09	4.51E-11	1.68E-06	5.77	6.76E-01	4.02E-01
2.10E-04	7.14E-06	1.72E-06	1.72E-06	5.66E-09	4.51E-11	1.72E-06	5.76	6.92E-01	4.19E-01
2.20E-04	7.48E-06	1.76E-06	1.76E-06	5.53E-09	4.51E-11	1.76E-06	5.75	7.09E-01	4.36E-01
2.50E-04	8.50E-06	1.89E-06	1.87E-06	5.19E-09	4.51E-11	1.88E-06	5.73	7.55E-01	4.88E-01
3.00E-04	1.02E-05	2.06E-06	2.05E-06	4.74E-09	4.52E-11	2.06E-06	5.69	8.27E-01	5.74E-01
3.50E-04	1.19E-05	2.22E-06	2.22E-06	4.39E-09	4.52E-11	2.22E-06	5.65	8.93E-01	6.59E-01
4.00E-04	1.36E-05	2.38E-06	2.37E-06	4.10E-09	4.52E-11	2.38E-06	5.62	9.54E-01	7.43E-01
5.00E-04	1.70E-05	2.66E-06	2.65E-06	3.67E-09	4.53E-11	2.66E-06	5.58	1.07E+00	9.10E-01
6.00E-04	2.04E-05	2.91E-06	2.91E-06	3.35E-09	4.53E-11	2.91E-06	5.54	1.17E+00	1.08E+00
7.00E-04	2.38E-05	3.14E-06	3.14E-06	3.10E-09	4.53E-11	3.14E-06	5.5	1.26E+00	1.24E+00
8.00E-04	2.72E-05	3.36E-06	3.36E-06	2.90E-09	4.53E-11	3.36E-06	5.47	1.35E+00	1.40E+00
9.00E-04	3.06E-05	3.57E-06	3.56E-06	2.74E-09	4.53E-11	3.57E-06	5.45	1.43E+00	1.56E+00
1.00E-03	3.40E-05	3.76E-06	3.76E-06	2.60E-09	4.54E-11	3.76E-06	5.43	1.51E+00	1.73E+00
1.10E-03	3.74E-05	3.94E-06	3.94E-06	2.48E-09	4.54E-11	3.94E-06	5.4	1.58E+00	1.89E+00
1.20E-03	4.08E-05	4.12E-06	4.11E-06	2.37E-09	4.54E-11	4.12E-06	5.39	1.65E+00	2.05E+00
1.30E-03	4.42E-05	4.29E-06	4.28E-06	2.28E-09	4.54E-11	4.29E-06	5.37	1.72E+00	2.21E+00
1.40E-03	4.76E-05	4.45E-06	4.44E-06	2.20E-09	4.54E-11	4.45E-06	5.35	1.78E+00	2.37E+00
1.50E-03	5.10E-05	4.60E-06	4.60E-06	2.12E-09	4.54E-11	4.60E-06	5.34	1.85E+00	2.53E+00
1.70E-03	5.78E-05	4.90E-06	4.90E-06	1.99E-09	4.54E-11	4.90E-06	5.31	1.97E+00	2.84E+00
2.00E-03	6.80E-05	5.32E-06	5.31E-06	1.84E-09	4.54E-11	5.32E-06	5.27	2.13E+00	3.32E+00
2.10E-03	7.14E-05	5.45E-06	5.45E-06	1.79E-09	4.55E-11	5.45E-06	5.26	2.19E+00	3.48E+00

Table 2.3.5. Equilibrium Concentrations (molal) of Dissolved Carbon Species as a Function of CO₂ Partial Pressure at 25°C (continued).

P _{CO₂} (bar.)	CO ₂ (aq.)	H ⁺	HCO ₃ ⁻	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	tonic strength	pH	Conductivity (μS/cm)	Total carbon species (ppm)
2.20E-03	7.48E-06	5.58E-06	5.57E-06	1.75E-09	1.55E-11	5.58E-06	5.25	2.24E+00	3.63E+00
2.50E-03	8.50E-05	5.94E-06	5.94E-06	1.64E-09	1.55E-11	5.94E-06	5.23	2.39E+00	4.10E+00
3.00E-03	1.02E-04	6.51E-06	6.51E-06	1.50E-09	1.55E-11	6.51E-06	5.19	2.61E+00	4.89E+00
3.50E-03	1.19E-04	7.03E-06	7.03E-06	1.39E-09	1.55E-11	7.03E-06	5.15	2.82E+00	5.67E+00
4.00E-03	1.36E-04	7.52E-06	7.52E-06	1.30E-09	1.55E-11	7.52E-06	5.12	3.02E+00	6.44E+00
5.00E-03	1.70E-04	8.41E-06	8.41E-06	1.16E-09	1.55E-11	8.41E-06	5.08	3.38E+00	8.00E+00
6.00E-03	2.04E-04	9.21E-06	9.21E-06	1.06E-09	1.55E-11	9.21E-06	5.04	3.70E+00	9.54E+00
7.00E-03	2.38E-04	9.95E-06	9.95E-06	9.84E-10	1.55E-11	9.95E-06	5	3.99E+00	1.11E+01
8.00E-03	2.72E-04	1.06E-05	1.06E-05	9.20E-10	1.57E-11	1.06E-05	4.97	4.27E+00	1.26E+01
9.00E-03	3.06E-04	1.13E-05	1.13E-05	8.68E-10	1.57E-11	1.13E-05	4.95	4.53E+00	1.42E+01
1.00E-02	3.40E-04	1.19E-05	1.19E-05	8.23E-10	1.57E-11	1.19E-05	4.92	4.78E+00	1.57E+01
1.10E-02	3.74E-04	1.25E-05	1.25E-05	7.85E-10	1.57E-11	1.25E-05	4.9	5.01E+00	1.72E+01
1.20E-02	4.08E-04	1.30E-05	1.30E-05	7.52E-10	1.57E-11	1.30E-05	4.88	5.23E+00	1.88E+01
1.30E-02	4.42E-04	1.36E-05	1.36E-05	7.22E-10	1.58E-11	1.36E-05	4.87	5.45E+00	2.03E+01
1.40E-02	4.76E-04	1.41E-05	1.41E-05	6.96E-10	1.58E-11	1.41E-05	4.85	5.65E+00	2.18E+01
1.50E-02	5.10E-04	1.46E-05	1.46E-05	6.72E-10	1.58E-11	1.46E-05	4.84	5.85E+00	2.33E+01
1.70E-02	5.78E-04	1.55E-05	1.55E-05	6.32E-10	1.58E-11	1.55E-05	4.81	6.23E+00	2.64E+01
2.00E-02	6.80E-04	1.68E-05	1.68E-05	5.83E-10	1.58E-11	1.68E-05	4.77	6.76E+00	3.10E+01
2.10E-02	7.14E-04	1.73E-05	1.73E-05	5.69E-10	1.59E-11	1.73E-05	4.76	6.93E+00	3.25E+01
2.20E-02	7.48E-04	1.77E-05	1.77E-05	5.55E-10	1.59E-11	1.77E-05	4.75	7.09E+00	3.40E+01
2.50E-02	8.50E-04	1.88E-05	1.88E-05	5.21E-10	1.59E-11	1.88E-05	4.72	7.56E+00	3.86E+01
3.00E-02	1.02E-03	2.06E-05	2.06E-05	4.76E-10	1.59E-11	2.06E-05	4.69	8.28E+00	4.62E+01
3.50E-02	1.19E-03	2.23E-05	2.23E-05	4.41E-10	1.59E-11	2.23E-05	4.65	8.95E+00	5.37E+01
4.00E-02	1.36E-03	2.38E-05	2.38E-05	4.12E-10	1.59E-11	2.38E-05	4.62	9.57E+00	6.13E+01
5.00E-02	1.70E-03	2.67E-05	2.67E-05	3.69E-10	1.59E-11	2.67E-05	4.57	1.07E+01	7.65E+01
6.00E-02	2.04E-03	2.92E-05	2.92E-05	3.37E-10	1.59E-11	2.92E-05	4.53	1.17E+01	9.16E+01
7.00E-02	2.38E-03	3.16E-05	3.16E-05	3.12E-10	1.59E-11	3.16E-05	4.5	1.27E+01	1.07E+02
8.00E-02	2.72E-03	3.38E-05	3.38E-05	2.92E-10	1.52E-11	3.38E-05	4.47	1.35E+01	1.22E+02
9.00E-02	3.06E-03	3.58E-05	3.58E-05	2.75E-10	1.52E-11	3.58E-05	4.45	1.44E+01	1.37E+02
1.00E-01	3.40E-03	3.78E-05	3.78E-05	2.61E-10	1.52E-11	3.78E-05	4.42	1.52E+01	1.52E+02
1.10E-01	3.74E-03	3.96E-05	3.96E-05	2.49E-10	1.53E-11	3.96E-05	4.4	1.59E+01	1.67E+02
1.20E-01	4.08E-03	4.14E-05	4.14E-05	2.38E-10	1.53E-11	4.14E-05	4.38	1.66E+01	1.82E+02
1.30E-01	4.42E-03	4.31E-05	4.31E-05	2.29E-10	1.54E-11	4.31E-05	4.37	1.73E+01	1.97E+02
1.40E-01	4.76E-03	4.47E-05	4.47E-05	2.21E-10	1.54E-11	4.47E-05	4.35	1.79E+01	2.12E+02
1.50E-01	5.10E-03	4.63E-05	4.63E-05	2.13E-10	1.54E-11	4.63E-05	4.33	1.86E+01	2.27E+02
1.70E-01	5.78E-03	4.93E-05	4.93E-05	2.00E-10	1.55E-11	4.93E-05	4.31	1.98E+01	2.57E+02
2.00E-01	6.80E-03	5.35E-05	5.35E-05	1.85E-10	1.55E-11	5.35E-05	4.27	2.15E+01	3.03E+02
2.10E-01	7.14E-03	5.48E-05	5.48E-05	1.80E-10	1.55E-11	5.48E-05	4.26	2.20E+01	3.18E+02
2.20E-01	7.48E-03	5.61E-05	5.61E-05	1.76E-10	1.55E-11	5.61E-05	4.25	2.25E+01	3.33E+02
2.50E-01	8.50E-03	5.98E-05	5.98E-05	1.65E-10	1.56E-11	5.98E-05	4.22	2.40E+01	3.78E+02
3.00E-01	1.02E-02	6.55E-05	6.55E-05	1.51E-10	1.57E-11	6.55E-05	4.18	2.63E+01	4.53E+02
3.50E-01	1.19E-02	7.08E-05	7.08E-05	1.40E-10	1.58E-11	7.08E-05	4.15	2.84E+01	5.28E+02
4.00E-01	1.36E-02	7.57E-05	7.57E-05	1.31E-10	1.58E-11	7.57E-05	4.12	3.04E+01	6.03E+02
5.00E-01	1.70E-02	8.47E-05	8.47E-05	1.17E-10	1.59E-11	8.47E-05	4.07	3.40E+01	7.53E+02
6.00E-01	2.04E-02	9.28E-05	9.28E-05	1.07E-10	1.60E-11	9.28E-05	4.03	3.73E+01	9.04E+02
7.00E-01	2.38E-02	1.00E-04	1.00E-04	9.91E-11	1.61E-11	1.00E-04	4	4.03E+01	1.06E+03
8.00E-01	2.72E-02	1.07E-04	1.07E-04	9.28E-11	1.62E-11	1.07E-04	3.97	4.31E+01	1.20E+03
9.00E-01	3.06E-02	1.14E-04	1.14E-04	8.75E-11	1.63E-11	1.14E-04	3.94	4.57E+01	1.35E+03
1.00E+00	3.40E-02	1.20E-04	1.20E-04	8.30E-11	1.63E-11	1.20E-04	3.92	4.82E+01	1.50E+03

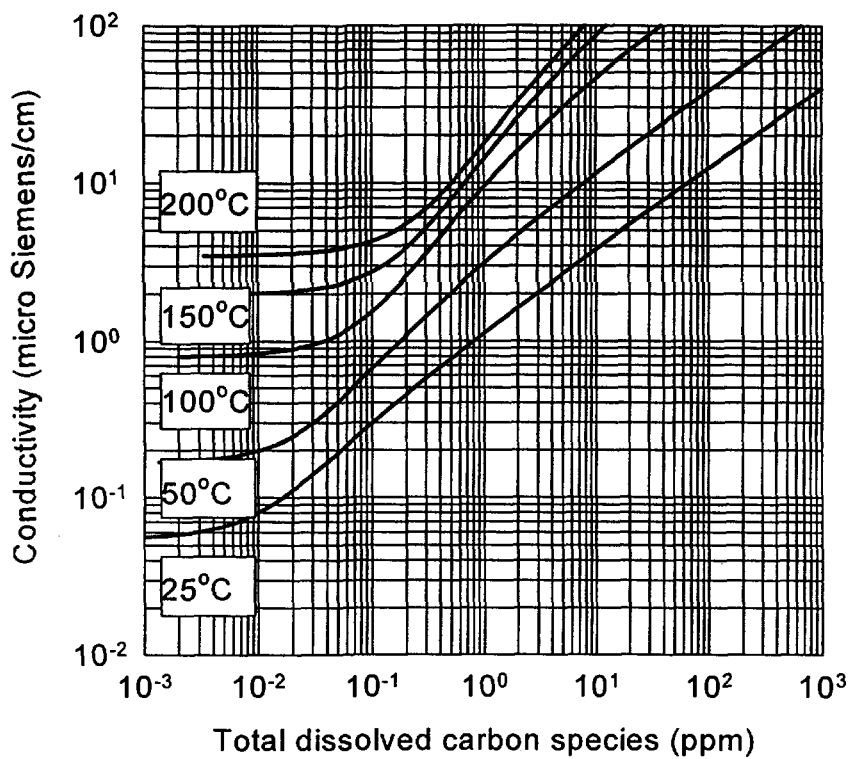


Fig. 2.3.3. Specific Conductivity of Aqueous CO₂ Solution.

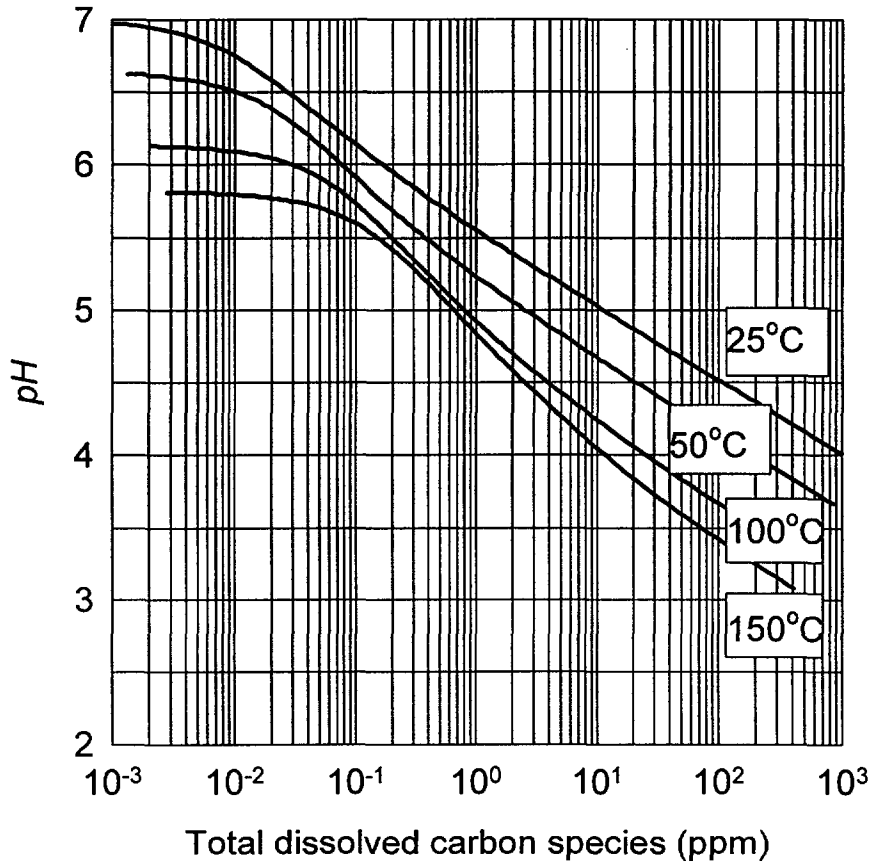


Fig. 2.3.4. pH of Aqueous CO₂ Solution.

두드러지게 감소하였으며, Carbonic Acid가 Bicarbonate 이온과 수소이온으로 해리되는 것은 고온일수록 관련 평형상수 값이 증가하여 pH의 감소와 전도도의 상승을 가져오기 때문이다.

액상에서 존재하는 모든 탄소 화합물에 대한 기상 이산화탄소의 몰비로 정의되는 겔보기 분배계수에 대한 온도의존성과 TOC 농도에 대해 살펴보았다. Fig. 2.3.5에서와 같이, 낮은 도의 TOC가 분해될 때는 고온일수록 낮은 분배계수를 보이다가 높은 농도의 TOC에서는 온도의존성이 높은 분배계수를 보였다. 이는 전열면적이 넓은 증기발생기와 같은 고온 이중상 영역에서 용존 유기불순물에 의해 산화 생성된 Carbonic Acid가 기상 쪽으로 농축될 가능성이 높기 때문에 국부적인 전도도 증가 및 pH 감소를 유발하여 전열관 부식손상을 초래하는 원인이 될 수 있다.

Fig. 2.3.6은 25 °C의 경우에 산화 분해된 Salicylic Acid의 비전도도 값을 계산 값과 비교한 결과로서 비교적 잘 일치함을 보여준다. 이는 유기산 모의용액의 Salicylic Acid가 185/254 nm의 UV 영역에서 TiO₂ 전극셀의 촉매활성화에 의해 완전히 산화 분해되었음을 의미하며, 생성된 Carbonic Acid가 비전도도에 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다.

이 방법은 시료를 고온에서 열 분해하여 생성된 CO₂를 적외선감지기로 분석하는 종래의 TOC 측정법 보다 간편하고 신뢰성있는 방법이다.

결론적으로, 계통수 중에 존재할 수 있는 용존 유기물이 완전히 산화하여 Carbonic Acid로 될 때 열역학적 평형해석을 수행하였으며, 계산결과로 고온의 원자로 계통수에서 극미량의 유기물 오염원이 존재하더라도 바로 수질 전도도의 상승이나 pH의 감소를 가져올 수 있음을 확인하였으며, 유기물들의 이동은 그들의 휘발도와 분해속도에 의해 영향을 받을 것으로 추측된다. 열역학적 평형계산으로 유도된 전도도 값은 모의용액 내 Salicylic Acid의 산화분해로 생성된 Carbonic Acid의 전도도 측정값과 잘 일치함을 보여주었다. 자외선을 이용한 광-촉매 반응이 수중의 용존 산화성 유기물의 간접적인 측정에 유용함을 확인하였다.

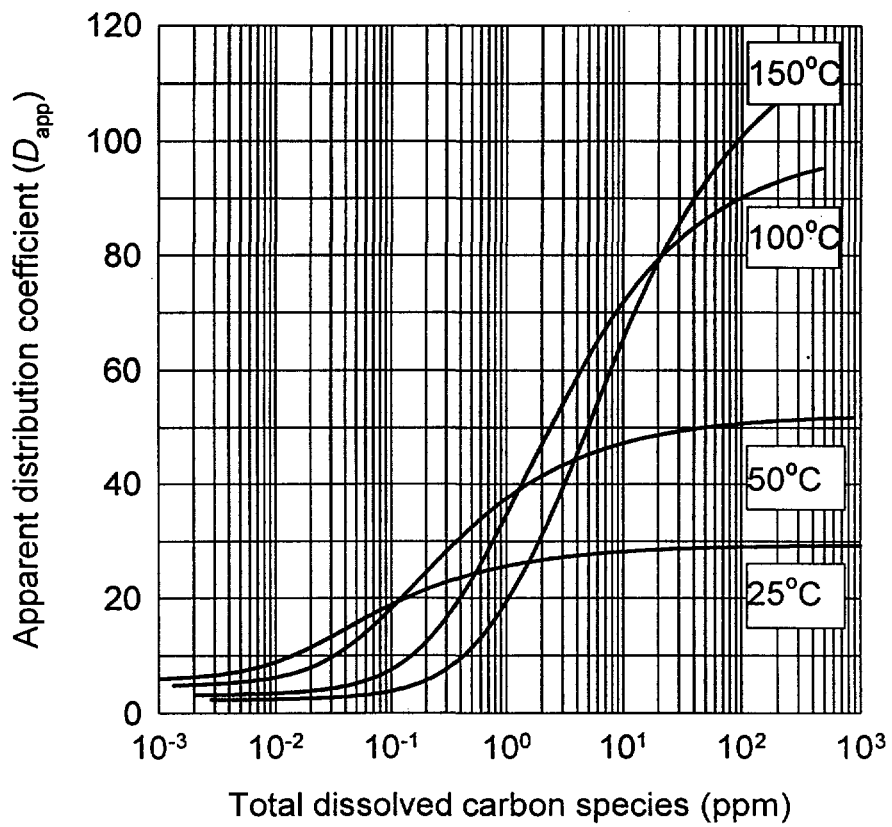


Fig. 2.3.5. Apparent Distribution Coefficient of Aqueous CO₂ Solution.

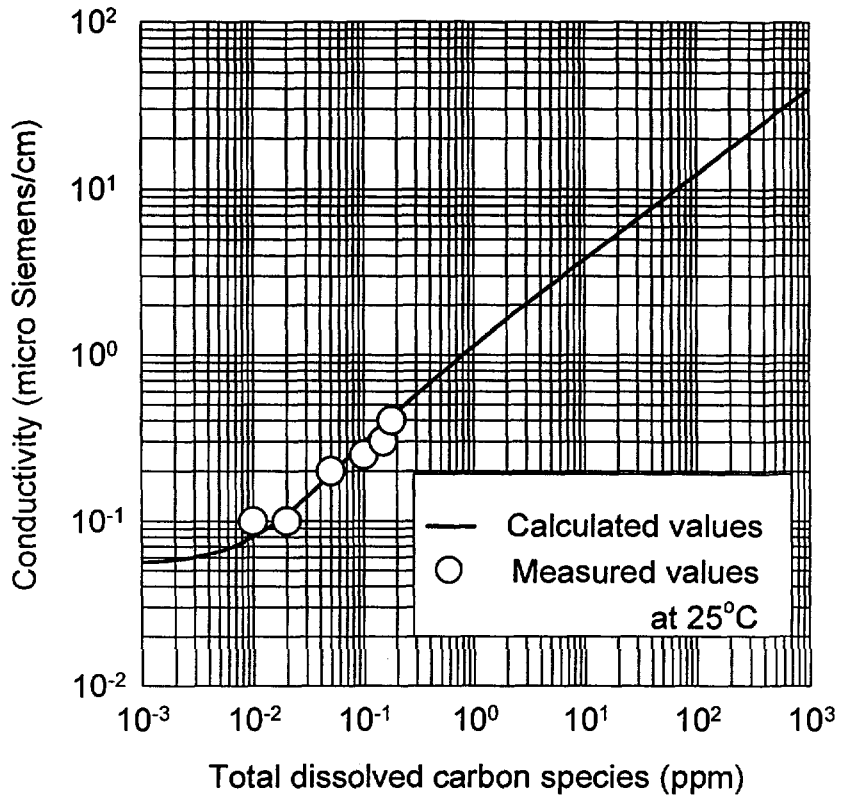


Fig. 2.3.6. Specific Conductivity of Aqueous CO₂ Solution by Using Salicylic Acid.

2. 수중 용존 유기물 분해를 위한 광-촉매 반응

유해한 유기적 화학물질에 의한 환경오염은 산업의 발달과 더불어 그 양상이 심각해져 가고 있으나, 이를 처리하기 위한 공정들은 대부분 고체 물질에 의한 흡착이나 이온교환과 같은 상 변화 또는 막 분리와 이들 잔류물의 처리로 이루어져 있는 데, 이러한 방법들은 궁극적인 해결방안이 되지 못하고 있다. 따라서 유해한 오염물질들을 보다 안전하게 분해 제거시킬 수 있는 혁신적인 기술개발이 필수적으로 요구되고 있는 데, 이러한 공정은 경제성과 용이한 조작성 및 우수한 분해·제거 성능 등이 요구된다.

만약 유해한 오염물질의 처리를 위한 에너지원으로 태양광을 이용한다면 경제성이 뛰어날 뿐만 아니라, 적절한 반응매체를 사용하여 유기물의 산화와 무기물의 환원을 유도할 수 있다면 이들의 제거를 동시에 수행 할 수 있기 때문에 환경관련 기술연구의 대상이 되고 있다 [12~17].

광-촉매 현상(Photo-Catalysis)은 광-촉매로 사용되는 n-형 반도체가 빛에 의해 여기되어 자유전자(Free Electron)와 정공(Positive Hole)을 생성하고 이들이 산화-환원반응을 일으키는 현상이다. 이를 이용하면 유기물을 산화시켜 분해할 수 있는 동시에 금속이온을 환원시켜 금속으로 재생 또는 분리할 수 있다. 이를 통하여 혼합폐수를 수처리할 경우에, 유기물과 금속이온을 동시에 처리할 수 있다. 이 방법에서는, 광-촉매로 사용되고 있는 반도체 입자 표면에 용액 중의 금속이온이 환원 침적되거나 보다 무해한 형태로 변환되기 때문에, 이를 물리적 또는 화학적 방법을 통해 회수 처리할 수 있으며, 유기화합물은 산화과정을 통하여 물 및 이산화탄소 등으로 완전하게 분해시킬 수 있다.

가. 광-촉매 반응의 개요

반도체 전극 또는 입자에 빛을 조사하여 일어나는 전기화학적 현상을 이용하는 광-촉매 반응은 1990년대부터 유해한 유기 폐액의 처리에 중요한 역할을 담당하고 있으며 환경관련 기술의 핵심으로 부각되고 있다.

빛으로 조사된 반도체 물질에 의해 촉진되는 화학현상, 즉 광-촉매현상은, 1972년 Fujishima 등 [18]이 빛에 조사된 단일 전극을 이용하여 물을 분해시켜 산소나 수소를 제조할 수 있음을 발표한 이후, 태양에너지 저장용 수소생산 및 환경정화 등을 위한 연구가 체계적으로 시작되었다.

광-촉매를 이용한 환경관련 기술은, 현재까지 사용되고 있는 상전이(Phase Transfer)에 의한 전형적인 수처리 기술들, 즉 오염물질을 액상에서 고체상으로 전이시키기 위한 활성탄 흡착이나 이온교환, 액상에서 기상으로 전이시키기 위한 휘발성 오염물의 공기탈기와는 달리, 화학적 파괴(Chemical Destruction)를 유발시킬 뿐 아니라 생물학적으로 처리가 어려운 난분해성 유기물들까지 처리할 수 있기 때문에, 물 정화를 위한 수처리 분야에서 현재 많은 연구가 진행중이며 일부 실용화된 공정도 있다 [12].

나. 광-촉매 반응기구

광-촉매 현상은 광-촉매인 반도체 물질이 띠틈에너지(Band-Gap Energy)보다 높은 에너지를 갖는 빛으로 조사될 때 계면에 형성되는 전자-정공쌍(electron-Hole Pair)으로부터 시작된다 (반응식 1). 이 중에 정공은 광-촉매 표면에서 물이나 흡착된 수산기(Hydroxyl Group, OH⁻)를 산화시켜 수산화라디칼을 형성하게 된다 (반응 2).



수산화라디칼은 반응성이 아주 높아서 대부분의 유기오염물들을 부분적으로 또는 완전하게 분해하여 무기화(Mineralization)할 수 있고 미생물에 대해서도 비-선택적으로 작용을 한다.

정공에 의한 유기물의 반응과 더불어, 금속이온들은 전자에 의해 원소형태의 금속으로 환원되어 제거되거나 (반응 3), 산화상태를 비꾸어서 보다 환경에 적합한 형태로 전환시켜 처리할 수 있다 (반응 4).



이와 같이 광-촉매 현상을 이용하면 물 또는 공기 중에 나타나는 모든 형태의 오염물, 즉 유기물 형태와 무기물 형태 및 미생물 형태를 동시에 처리할 수 있다 [12]. 이에 대한 개략적인 개념은 Fig. 2.3.7과 같이 나타낼 수 있으며, 일반적인 환경처리 관점에서 보면 산화제(A)로는 금속이온, 환원제(D)로는 유기물 또는 미생물을 의미하게 된다.

광-촉매 공정은 기본적으로 다음의 과정을 통하여 반응을 일어나게 된다.

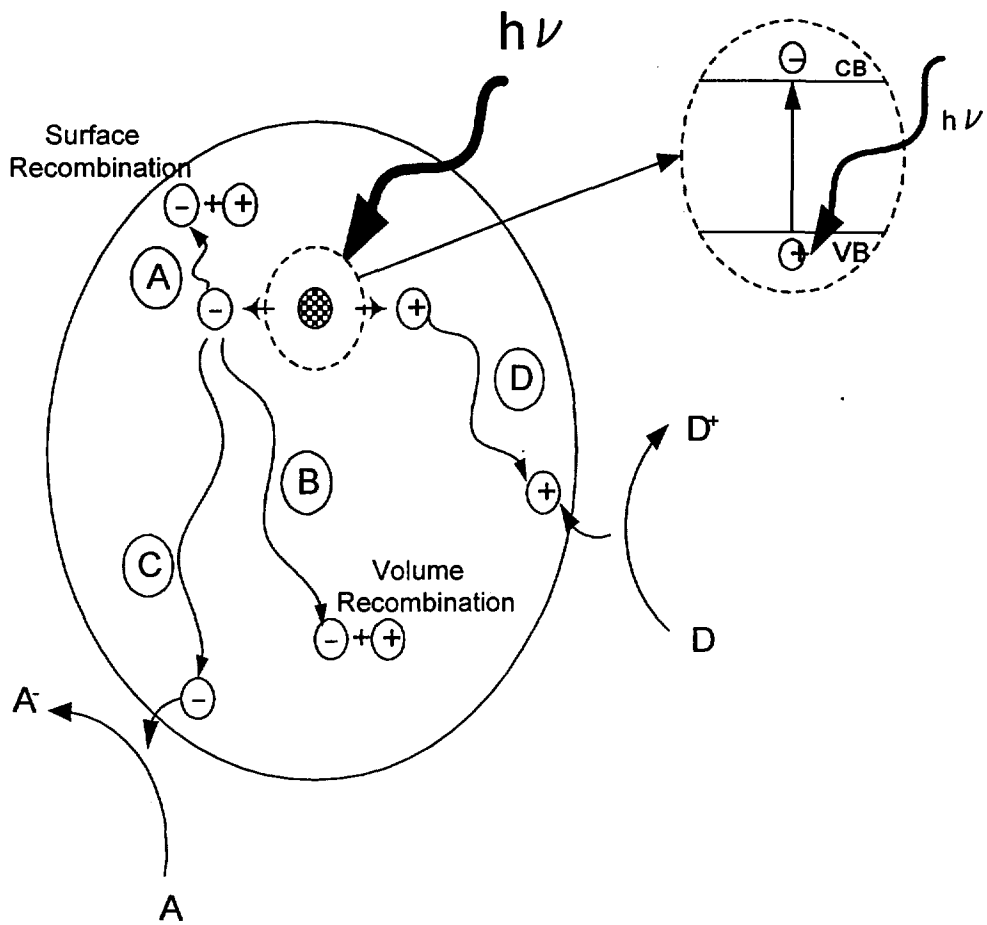


Fig. 2.3.7. Schematic Photoexcitation in the Solid Followed by De-excitation Events [20].

- i) 띠틈에너지 이상의 에너지를 가진 빛의 조사에 의한 전자-정공의 형성,
- ii) 전자-정공의 재결합속도보다 빠른 포획속도를 갖는 포획체에 의한 전하의 분리,
- iii) 흡착된 물질과 분리된 정공 및 전자에 의한 산화-환원 반응,
- iv) 생성물의 탈착 및 촉매물질 표면의 재생.

따라서, 광-촉매현상은 일반촉매 현상과 같은 반면, 촉매로 사용되는 반도체 물질이 빛에 의해 여기되어 생성되는 정공-전자 쌍의 전하가 분리되고 그 표면에서 이들이 각각 산화 및 환원되는 것으로서, 산화-환원반응 구조(Redox Mechanism)라 할 수 있다 [14]. 반도체에 적절한 에너지의 빛을 조사하여 생성되는 전자-정공 쌍 중, 전자들은 전도대(Conduction Band) 에너지의 환원력을 갖게 되고, 정공들은 원자가대(Valence Band) 에너지의 산화력을 갖게 된다. 따라서, 전도대와 원자가대의 끝 부분 위치에 따라 수용액 중에서 광-촉매로 사용되는 반도체의 산화-환원 능력이 예측된다. 반도체가 분리된 전자와 정공을 표면에 흡착된 물질에 전달하는 능력은 전자 수용체(Electron Acceptor)의 상대적 포텐셜 준위가 반도체의 전도대 포텐셜 보다 아래(보다 큰 값)에 존재할 때 열역학적으로 가능하며 전자 공여체(Electron Donor)의 포텐셜 준위는 반도체의 원자가대 위치보다 위(보다 작은 값)에 존재하여야 된다.

광-촉매반응의 효율에 영향을 주는 주요한 요인으로는 생성된 전자와 정공의 재결합(Electron-Hole Recombination)을 들 수 있다. 전자-정공의 재결합 속도는 전자와 정공 농도의 곱에 선형적으로 비례하여 증가한다. 산화-환원 반응에 사용될 전자와 정공이 먼저 재결합하면 광-촉매 반응의 효율은 치명적으로 방해받게 되며, 광-촉매 표면에서 원하는 반응이 일어날 수 있도록 효과적으로 전하(전자 또는 정공)를 이용하기 위해서는 전자-정공의 재결합이 반드시 억제되어야 한다. 이를 위해서는, 귀금속을 담지시키는 것과 같이 광-촉매를 개선하여 전하를 물리적으로 분리시키는 방법과 더불어, 첨가제를 사용하여 광-여기에 의해 생성된 전자나 정공을 잡아주는 방법이 있다 [19~22, 33]

일반적으로 정공포획(Hole Trapping)은 분해가 가능한 흡착물질 등의 희생제(Sacrificial Reagent)를 사용하게 된다. 그 예로, 2-Propanol이 존재할 때 TiO_2 (Degussa P-25) 표면에 형성된 전자의 수명이 연장되는 데, 이는 표면에 수산화 라디칼의 형태로 존재하는 정공을 포획해 주었기 때문이라고 추정되고 있다. 이와 같이 정공포획을 위한 전자 공여체로 사용될 수 있는

물질로는 EDTA와 같은 잉여전자를 함유한 화합물들이 이 특성을 나타낸다.

전자포획(Electron Trapping)도 마찬가지로 전자-정공의 재결합을 억제한다. TiO_2 의 경우 전도대는 산소의 환원 포텐셜과 거의 같은 에너지 준위를 갖기 때문에, 여러 가지의 광-촉매 반응에서 촉매 상에 흡착된 산소가 전자 포획제로 작용하게 되며 광-촉매 반응속도에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서, 산소분자는 유기물 분해에 있어서 중요한 역할을 하게 되며 촉매 표면에 대한 산소 흡착능에 따라 촉매물질의 활성이 변하게 된다.

이와 같이, 산소와 같은 화합물에 의한 환원반응에 의해 전도대 전자의 농도가 급격히 감소되면, 전자-정공의 재결합속도가 급격히 떨어지고 전체적인 산화효율은 증가하게 된다. 즉, 정공이 산화반응에 의해 빠른 속도로 채워지면, 환원효율은 증가한다. 즉, 금속의 환원반응은 유기물의 산화를 증대시키고 역도 성립되게 된다.

산소는, 전자-정공의 재결합을 억제할 뿐 아니라, 전자를 포획하여 초과산화물(Superoxide)을 생성한다. 반응성이 아주 큰 O_2^- 는 유기분자나 흡착된 중간생성물들과 작용하거나 양성자 첨가(Protonation)에 의해 표면에 부착한 활성 라디칼을 형성시켜서 유기물을 분해하는 데에 매우 유용하므로, 유기물 분해를 위한 광-촉매 반응에는 필수적 역할을 한다 [23, 33]. 반면에, 산소는 금속의 환원에서 광-촉매 표면의 전자에 대해 금속이온들과 경쟁적으로 반응하게 되므로 치명적으로 속도를 감소시키게 된다 [24, 25].

수용액 중의 반도체 입자 표면에서 일어나는 광-촉매 반응속도는 용액의 pH에 의해서 영향을 받는다. TiO_2 의 경우 물 속에서 pH가 약 3.5~6.8 정도 [26, 27]일 때 등전점(Isoelectric Point)을 가지므로, 그 이하에서는 표면의 전하가 양으로, 그 이상에서는 음으로 나타나게 되며 이에 따라 반응물의 흡착거동이 달라진다. 질산은(Silver Nitrate) 용액에서 현탁된 TiO_2 입자를 이용한 광-촉매 반응에서는 산소와 은의 생성속도가 pH에 큰 영향을 받는 데, 이 pH 의존성은 Ag^+ 흡착이 표면전하의 영향을 받기 때문이다. pH가 감소하면 표면의 O^- 와 수산기(OH^-) 등에 양성자가 첨가되어 Ag^+ 의 표면 흡착을 방해하게 된다 [28]. 이와 유사하게 금속의 광-환원 침적반응에서도 pH가 큰 영향을 미친다.

현재의 광-촉매 공정에 대한 연구는 대부분 개별적인 오염물질 형태에 따른 반응구조 및 이에 따른 분해생성물의 확인, 빛의 효율적인 사용을 위한 촉매의 제조 및 반응기의 개발을 주요목표로 하고 있다. 광-촉매 분야에서는

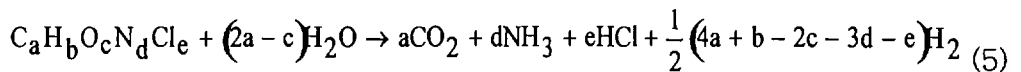
콜로이드 입자, 큰 표면적의 입자 및 단결정면 등을 대상으로 가시광선의 이용과 효율 및 안정성의 향상을 목표로 하고 있다 [12~17]. 광-촉매 반응기 개발분야에서는 사용된 촉매에 의한 광의 효율성 및 공정관리의 용이성을 증진시키려는 것을 목표로 하며, 현재 반응물의 흐름특성에 따른 빛의 흡수 및 분포에 대한 해석 및 광-촉매 고정화 기술 개발 등이 진행 중이다.

광-촉매 기술을 실용화하기 위해서는 기체 또는 액체와 고체의 계면에서 일어나는 현상을 해석하는 것이 필수적이지만, 이 현상은 매우 복잡하기 때문에 속도론적 연구를 수행하기에는 너무 많은 변수가 존재한다. 이와 같은 변수들은 광-촉매 표면의 조성, 표면적, 제조 절차, 농도, 용액의 pH, 표면 구조에 대한 pH의 영향, 반응물 농도, 용매의 환경, 산소의 분압, 용액 및 표면에서의 확산 속도 등으로 아주 복잡하다. 따라서 전반적인 광-촉매 현상의 특성이나 반응구조들은 현재까지 완전히 밝혀지지 않았으며, 이에 대한 많은 연구들 [21~23]이 진행 중이다.

다. 광-촉매 반응에 의한 용존 유기물의 분해현상

광-촉매 반응의 첫 단계는, 띠틈에너지 보다 큰 에너지를 지닌 자외선이 광-촉매로 사용되는 n-형 반도체에 흡수되는 단계로서, 원자가대 전자들이 전도대로 전이되어 전자와 정공이 생성되며 이들이 산화 또는 환원반응을 통해 흡착된 화학종들과 반응하게 된다.

Titanium Dioxide(TiO₂) 광-촉매에 의한 유기물 분해실험 결과에 의하면, 주요 유기오염물들이 대부분 완전히 산화되어 HCl, NH₃, CO₂, H₂ 등으로 무기화(Mineralization)되는 것으로 나타났다. 이들의 전체반응은 다음과 같이 표현될 수 있다 [21].



금속산화물 형태를 지닌 반도체 물질의 현탁 수용액 내에서는 표면에 부착된 수산기나 물분자가 정공의 포획제로 작용하게 되고 표면에 수산화 라디칼로 흡착된다. TiO₂를 광-촉매로 사용한 유기물 분해반응의 중간생성물은 대부분 수산기를 갖는다. 이들은 주로 수산화 라디칼의 작용에 의해서나 산화된 중간생성물의 수화(Hydration)에 의해 생성된다. 물과 접촉하는 TiO₂에 빛을 조사하면 수산화 라디칼이 형성된다는 사실은 EPR (Electron Paramagnetic Resonance)에 의한 직접적 검출이나 속도론적 고찰을 통한 간접적 해석을

통하여 밝혀졌으며, 수산화 라디칼은 화학적으로 광-촉매 표면에서 포획된 정공과 동일시되고 있다 [29~31].

수중 유기물의 분해를 위한 광-촉매 반응에서 가장 중요한 단계는, 흡착된 물이나 수산화 이온들이 정공에 의해 산화되어 수산화 라디칼(OH•)을 형성하는 단계로서, 이 라디칼은 유기물의 산화반응에서 주요 산화종으로 간주되고 있다 [32].

빛에 조사에 의해 생성된 정공과 전자는 Table 2.3.6와 같은 여러 가지의 반응경로를 통해 수산화 라디칼 또는 반응성이 큰 라디칼을 형성하며 이들이 유기물을 분해하는 데에 주요한 역할을 하게 된다. 이러한 수산화 라디칼의 형성은 주로 촉매상 정공의 포획에 의한 것으로서, 용액 중으로 확산되기 전에 표면에 부착된 물질에 대해 일차적으로 산화작용을 일으키며 용액 중으로 확산되어서 산화제로 작용을 하게 된다. 빛의 조사에 의해 생성되는 전자와 정공의 재결합은 아주 빠르게 일어나므로, 전자가 계면에서 이동하기 위해서는 반응관련 물질이 광분해 전에 표면에 미리 흡착되어야 한다. 광-촉매 현상을 이용한 유기물의 산화공정에서 유기물들이 대부분, 직접적으로 또는 표면의 수산기를 매체로 하여, 흡착상태에서 정공 포획제로 작용하므로 흡착종이나 흡착량 등이 광-촉매 효율에 영향을 미치게 된다.

Table 2.3.6. Reactions Which Generate Radicals at the Illuminated Electrolyte-Semiconductor Interface [33].

$O_2 + e^-$	$O_2^{\cdot -}$
$O_2^{\cdot -} + H^+$	HO_2^{\cdot}
$HO_2^{\cdot} + H^+$	H_2O_2
$H_2O_2 + e^-$	$OH^{\cdot} + OH^-$
$H_2O_2 + O_2^{\cdot -}$	$OH^{\cdot} + OH^- + O_2$
$H_2O + h^+$	$OH^{\cdot} + H^+$
$OH^- + h^+$	OH^{\cdot}

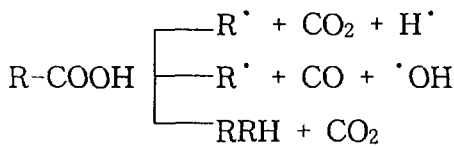
유기물과 빛에 의해 생성된 수산화 라디칼 사이의 반응은 네 가지의 가능한 경로를 지나는데 [22], 이들은 : (a) 흡착된 두 화학종 간의 반응, (b) 흡착된 유기물과 유체상 수산화 라디칼 간의 반응, (c) 흡착된 수산화 라디칼과 유동 유기분자 간의 반응, (d) 유체상 두 화학종 간의 반응 등이다. 현재까지의 연구결과에 의하면, 유기물의 광-촉매 반응속도식은 일반적으로 다음과 같은 Langmuir-Hinshelwood 모델을 따르는 것으로 나타나 있다 [32].

$$r_1 = - \frac{dC_1}{dt} = \frac{k K C_1}{1 + K C_1} \quad (6)$$

여기에서, r_1 은 초기 반응속도, C_1 은 유기물의 초기농도, k 는 반응속도상수, K 는 부착상수(Binding Constant)이다.

3. 수중 용존 유기산의 광-촉매 분해특성

유기산(Carboxylic Acid, R-COOH)의 광반응은 다음과 같은 일차적인 광화학 반응에 의해 시작한다. 이 광화학 반응은 240 nm 이하의 자외선 조사에 의해 진행된다. 이외에도 전기분해조의 양극에서 산화 분해가 진행되는 Kolbe 반응이 있으며, 이 반응의 개요는 Fig. 2.3.8과 같다. 이 반응들에 의하면, 유기산은 분해되어 CO_2 를 발생시키며 Alcohol 류, Alkene 류 및 Ester 류 등이 생성 될 수 있음을 알 수 있다.



이 광화학 반응은 240 nm 이하의 자외선 조사에 의해 진행된다. 이외에도 전기분해조의 양극에서 산화 분해가 진행되는 Kolbe 반응이 있으며, 이

본 연구에서는, Advanced Amine이 고온수 내에서 분해되어 생성할 수 있는 유기산인 Formic Acid, Acetic Acid 및 Glycolic Acid을 대상으로 하여 광-촉매 분해특성을 고찰하였다.

가. 유기산의 광-촉매 분해반응 실험방법

광-촉매 반응 실험은 Fig. 2.3.9와 같은 실험장치를 이용하여 순환 회분식(Recirculating Batch Type)으로 수행하였다. 석영으로 만든 이중원통 형태의 광 반응기(Photoreactor)는 길이 36 cm, 내경 1.7 cm, 외경 2.3 cm로 내부에 광원을 장착하도록 제작하였다.

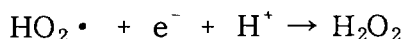
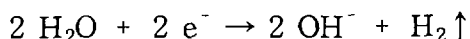
광원은 상용의 "Black-Light" Fluorescent Bulb (n-UV, GE F15TB, 18")를 사용하였으며 광-파장 영역은 320~400 nm이고 최대파장은 350 nm에서 나타난

다. 광-촉매로 사용된 Titanium Dioxide(Degussa P-25)는 Anatase 구조(80 %)와 Rutile 구조(20 %)를 동시에 지니며, 기본입자의 평균크기는 30 nm, 비표면적은 $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, 수중 응결체의 크기는 약 300 nm이다. Titanium Dioxide는 전처리 없이 사용되었다. 시료는 모두 Aldrich사 제품의 시약급이었다.

광-촉매 분해실험은 500 ml의 수용액에 광-촉매를 현탁시키고, 조사한 후, 각 시간에서 시료를 채취하여, 원심분리 후, $0.22 \mu\text{m}$ 의 MSI Filter Membrane (Teflon)으로 현탁된 촉매를 분리한 후, Shimatsu사의 TOC 5000으로 유기탄소의 양을 분석하였다. 모든 실험은 $20 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 실온에서 수행하였다.

나. 유기산의 광-촉매 분해반응 실험결과 및 고찰

Formic Acid, Acetic Acid 및 Glycolic Acid에 대한 광-촉매 분해반응을 고찰하기 위하여, 시료의 pH는 반응기에 부착된 pH-Meter로 실시간 측정으로 관찰하였다. 시료의 초기농도는 모두 $1.67 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 이었다. 각 유기산의 반응시간에 따른 pH 변화는 Fig. 2.3.10과 같이 나타났다. 각 유기산이 함유된 수용액의 pH는 광-촉매 반응도중에 모두 염기성화 하였다. 이러한 현상은 빛에 의해 생성되는 정공과 전자쌍 (반응 1, 2)의 산화-환원 분위기에서, 정공은 표면에 부착된 OH 이온과 결합하며 수산화 라디칼을 형성하여 유기물을 공격하게 되고, 전자는 수용액 중의 산소와 결합된 초과산화물 이온(O_2^-)이 H^+ 이온과 결합하여 과산화수소(H_2O_2)를 형성하거나, 물의 환원으로 수소가 형성되는 다음의 반응이 진행된 것으로 보인다. 이 반응에 의해 용액의 pH는 증가한다.



이러한 pH의 변화는 반응의 진행정도, 즉 TOC의 변화 (Fig. 2.3.11 참조)에서도 나타난다. Formic Acid의 경우, 약 40 분의 조사로 TOC가 영이 되며, 이는 이 시점까지의 급격한 pH 상승과 관련된다. 이후 TOC의 변화속도는 현저히 감소하고 있다. Acetic Acid와 Glycolic Acid의 경우, pH의 상승과 더불어 계속해서 TOC가 감소하였다.

결론적으로, 광-촉매 반응에 의한 Formic Acid와 Acetic Acid 및 Glycolic Acid의 분해에서는, 유기산의 종류 및 그 분해생성물의 화학구조에 따라 pH가 바뀌는 것을 알 수 있었다.

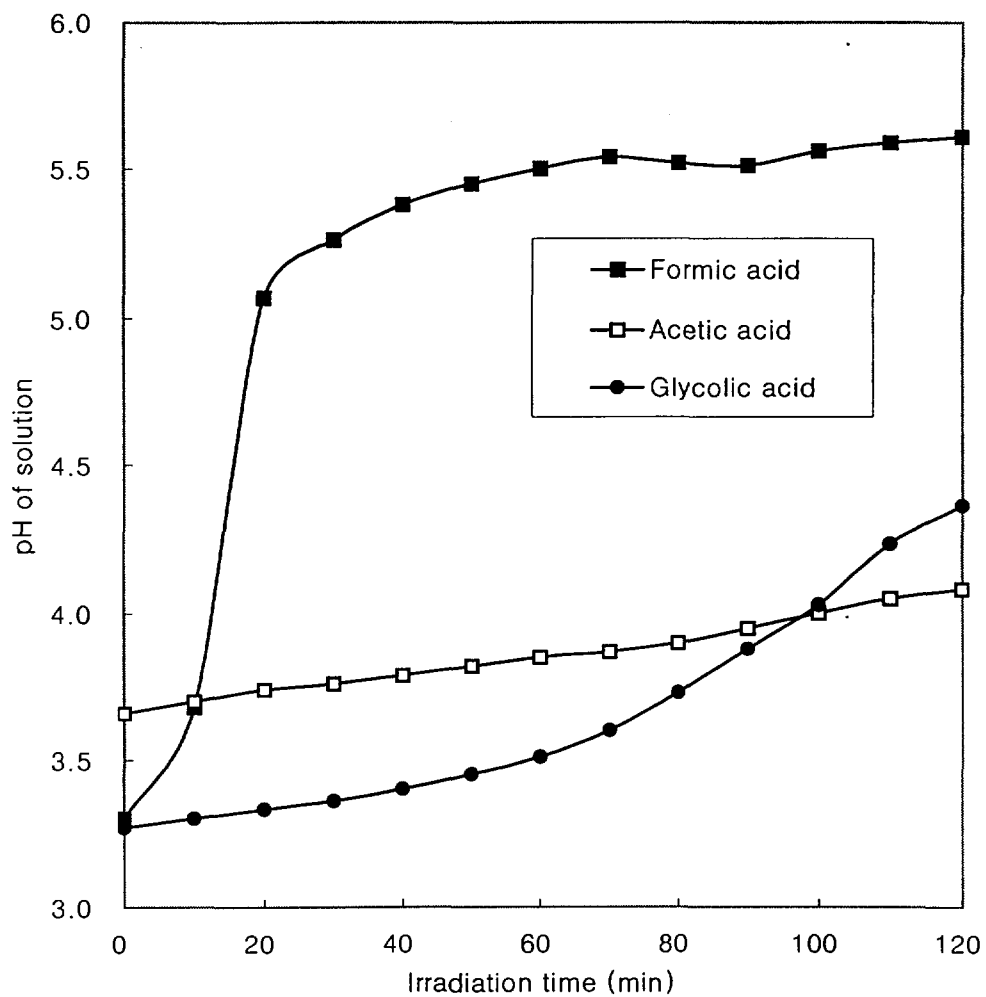


Fig. 2.3.10. pH Variation of the Photocatalytic Reaction of Carboxylic Acid.

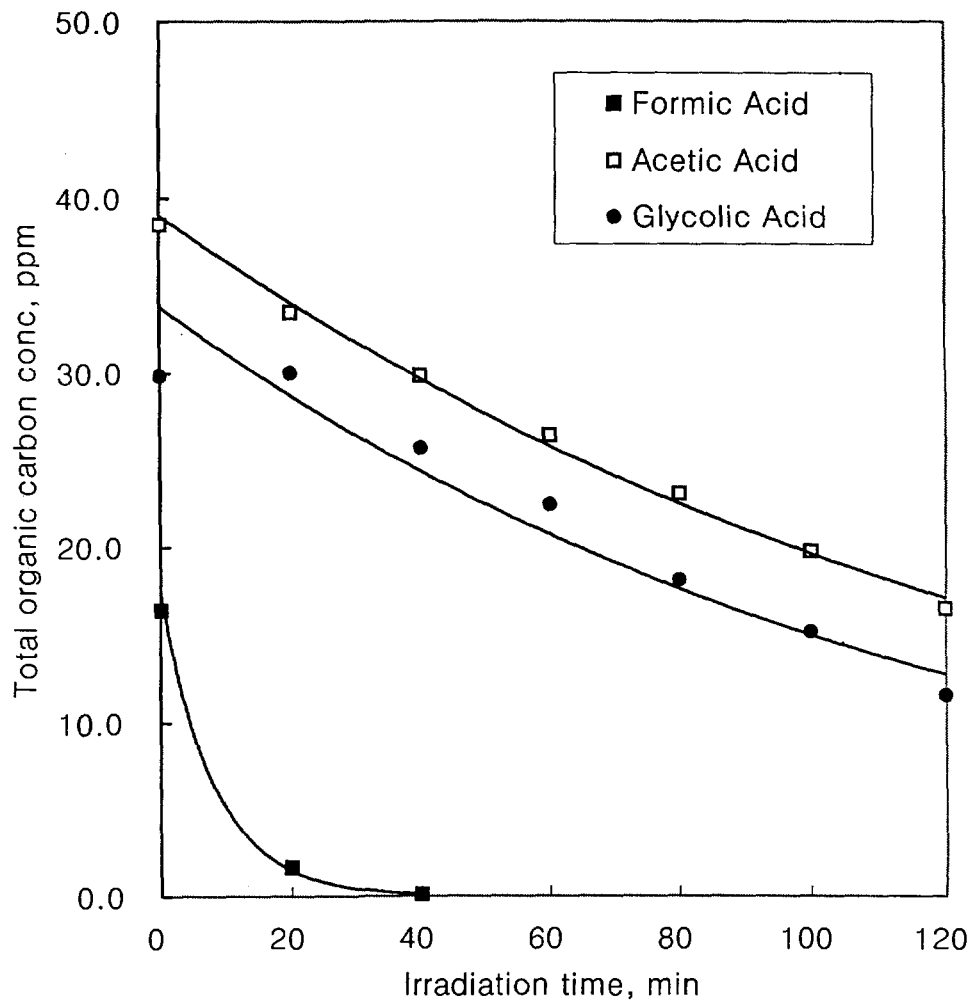


Fig. 2.3.11. TOC Variation of the Photocatalytic Reaction of Carboxylic Acids.

4. 수중 용존 Amine 류의 광-촉매 분해특성

TiO₂ 광-촉매의 산화를 이용한 폐수처리 방법은 환경복귀(Environmental Remediation)를 위한 고급의 유망한 산화기술 중의 하나이다. 질소-함유 화합물들은 자연환경에서 많이 발견되며, 살충제나 제초제의 대부분은 하나 또는 두 개의 질소원자를 갖고 있다. 이러한 질소-함유 화합물들의 광-촉매 작용에 의한 무기화 반응구조는 조속하게 규명되어야 할 중요한 과제이다. 염소화합물과 Hetero-Atom(異種원자) 화합물과 같은 다양한 유기 오염물질은 TiO₂에 의해 광-무기화(Photo-Mineralization)가 가능하다.

가. 질소-함유 유기물의 광-촉매 분해현상

질소-함유 화합물의 광-무기화 과정에서 질소원자의 거동은 아직 명확하게 밝혀져 있지 않다. NH₂OH와 같은 무기질소, 액체상 내의 NO 기체, 알곤 분위기 내의 기체상 질소 등이 TiO₂ 광-촉매에 의해 변환되면, N₂, NO₂, NH₃, N₂H₄ 등이 형성되는 데, 이것은 여기된 TiO₂ 표면에 생성된 전자나 정공 등에 의한 산화 또는 환원에 의한 것이다. 기체상의 Ammonia는 TiO₂ 입자상에서 광-산화(Photo-Oxidation)되어 N₂를 생성시키거나 산소압력이 높은 곳에서는 N₂O를 생성한다. Low 등 [34]은 Nitrate, Nitro, Saturated 또는 Aromatic-Ring 형태의 질소-함유 유기화합물들이 NH₄⁺와 NO₃⁻로 분해되어 최종적으로 광-무기화된 화학종으로 전환됨을 확인하였다. Ammonium 이온들은 N-Pentylamine, Piperidine, Pyridine이 광-산화되어 형성되는 데, 이것은 중간생성물인 Immonium Cation Radical (RCH=NH₂⁺)을 거친다. 그러나, NH₄⁺와 NO₃⁻ 이온들은 질소-함유 계면활성제가 광-산화되는 경우 양은 다르지만 동시에 생성된다. 이러한 사실은 NH₄⁺와 NO₃⁻ 이온의 형성이 최소한 두 경로를 통해 일어나고 있음을 보여준다.

Nohara 등 [35]은 다양한 질소-함유 화합물들을 TiO₂ 현탁 수용액에서 조사시키고 광분해 생성물인 NH₄⁺와 NO₃⁻ 이온의 농도를 측정하여 질소-함유 화합물의 화학구조가 NH₄⁺와 NO₃⁻ 이온의 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 특히 NH₄⁺와 NO₃⁻로 쉽게 광-변화되는 구조들을 밝히고 이 이온들이 형성된 구조를 화학구조와 TiO₂ 표면에 흡착의 관점에서 설명하였다.

이 결과에 의하면, 말단에 1차 Amine기를 지닌 화합물은, 광-산화에 의한 NH₄⁺와 NO₃⁻의 형성에서, 대부분 NH₄⁺ 이온으로 변화되며 Methylene기의

수에는 영향받지 않았다. Amide기도 1차 속도식에 따라 NH_4^+ 로 전환되었는데 이때의 속도가 1차 Amine기에서보다 더 빠르게 나타났다. 반응경로를 보면, 1차 Amine에 인접한 α -탄소는 초기에 산화되어 N-C 결합을 절단시킨 반면, Amide 화합물에서는 N-C 결합이 쉽게 절단된다고 설명하였다. ω -Amino Acid류에서는 말단기인 $-\text{COOH}$ 와 $-\text{NH}_2$ 모두가 TiO_2 입자 표면상에서 경쟁적으로 광-산화되어 CO_2 와 NH_4^+ 이온이 동시에 생성되었다. 1차 Amine류 C-N 결합의 절단에 이어서 NH_4^+ 이 아주 빠르게 형성된다. 순서는 Methylene기의 수와 결합길이에서의 변화를 반영하고 있다. 1차와 2차 Amine기들은 광-산화되어 R-NH_2^+ 양이온 라디칼 형태로 표면에 부착된 중간생성물을 거쳐서 N-Alkylidene Amine들을 생성한다. 이와 동시에, 이 양이온 라디칼은 재빨리 Immonium 양이온으로 변화된 후 $\cdot\text{OOH}$ 나 또는 $\cdot\text{OH}$ 라디칼에 의해 1차 Amine에 인접한 α -탄소를 산화시켜 Alkylated Aldehyde와 NH_3 를 생성한다.

고리-질소로부터 NH_4^+ 및 NO_3^- 이온들이 형성되는 거동에서는, 일반적으로 고리내 질소가 거의 전부 NH_4^+ 이온들로 변환되지만, N-Hydroxysuccinimide의 경우에는 주로 NO_3^- 이온이 되고 NH_4^+ 이온은 적게 나타났다. 이 결과에 의하면, NH_4^+ 이온은 주로 질소-함유 고리가 열린 후 형성된 Amide기로부터 생성되는 것으로 보인다.

Urea와 Formamide가 광-분해될 때, NH_4^+ 의 NO_3^- 형성을 관찰해 보면, Urea의 경우는 두 개의 2차 Amine기를 가지고 있기는 하지만 많은 양의 NO_3^- 이온을 생성하며, Formamide로부터는 거의 비슷한 양의 NH_4^+ 와 NO_3^- 이온이 형성되는데, Urea의 광-산화가 Formamide보다 1/5 정도 느렸다. 이와 같은 현상은, 2개의 NH_2 기에 의해 OH 라디칼이 TiO_2 표면에 있는 Urea의 Amide기를 직접 공격하는 것이 다소 촉진되고 이에 따라 NO_3^- 이온의 수율이 증가한다고 볼 수 있다. Formamide의 경우, OH 라디칼들이 Amine과 Carboxyl기를 모두 경쟁적으로 공격하게 된다. 결국, TiO_2 표면에 착물을 형성하는 질소원자를 통해 물질이 흡착되는 것이 NO_3^- 이온들의 형성에 관련될 수 있다.

NH_4^+ 의 산화에 의한 NO_3^- 의 생성여부를 확인하기 위해 위와 동일한 조건에서 NH_4Cl 를 산화시켜 본 결과는, 단지 4%의 NH_4Cl 만이 15 시간 후에 NO_3^- 이온으로 변환하였음을 보여주었다.

pH의 영향을 확인하기 위해 Imidazole이 광-산화되어 NH_4^+ 와 NO_3^- 가

형성되는 양을 조사한 결과에 의하면, HCl과 NaOH로 pH를 조절하였을 때, 먼저 TiO₂ 촉매에서 양성의 표면 기능기는 Titanol(≡ Ti-OH)에 의한 것이며, TiO₂ 상의 OH기는 산-염기 평형을 나타내는 것으로 알려졌다. TiO₂ 입자 표면에 전자 공여체가 부착되는 정도는 광-활성을 결정하는 주요인자로서 많이 연구되고 있다. 산성영역 (pH=2)에서 Imidazole은 쉽게 광분해되어 NO₃⁻ 보다 약 6.4 배 정도로 많은 양의 NH₄⁺ 이온을 생성한다. 중성영역 (pH=7.8)에서는 Imidazole 용액에서 형성된 NO₃⁻ 이온의 농도가 산성영역에서보다 3 배정도 많다. pH=11의 염기성 영역에서 형성된 NO₃⁻ 이온들의 농도는 pH=12에서와 크게 다르지 않는 것이 특이하다. Imidazole의 광-산화과정 중에 형성되는 중간생성물 중의 질소화합물은 산성용액에서는 H⁺에 의해 상당수가 치환되고 이에 따라 NO₃⁻ 이온의 회생하여 NH₄⁺ 이온의 생성이 용이해질 수 있다. pH=11의 염기성 매체에서는 Imidazole이 광-산화되어 생성되는 NH₄⁺ 이온의 양이 보다 작게 나타나는 데, 이것은 TiO₂ 표면에 많이 흡착되었기 때문이다. 이는 TiO₂ 입자가 pH=11에서 NH₄Cl 수용액에 첨가되면 75 %의 NH₄⁺ 이온이 TiO₂ 표면에 흡착됨을 알 수 있다. 따라서, 형성된 NH₄⁺ 이온들 중 많은 양이 NH₃ 기체로 변환됨을 알 수 있다.

이러한 결과를 종합하면, Amino Acids, Amides, Succinimide, Imidazole, Hydroxylamine 및 Urea와 같은 질소-함유 화합물들은 빛으로 조사된 TiO₂ 현탁액에서 광분해되고 일시적으로 NH₄⁺와 NO₃⁻를 형성한다. 이때, 분자 내의 수화된 질소 화합물(Hydroxylated Nitrogen Moiety)은 대부분 NO₃⁻로, 1차 Amine과 Amide는 대부분의 조건에서 오로지 NH₄⁺로만 변화한다. Imidazole 내의 Heterocyclic Nitrogen기는 일차 Amine과 Hydroxylamine의 구조를 갖는 중간생성물은 거쳐서 NH₄⁺와 NO₃⁻로 각각 화한다. 질소-함유 화합물들이 TiO₂에 의해 광-산화되는 과정에서 1차 Amino기 또는 Amide기를 지닌 중간생성물이 형성되면 대부분 NH₄⁺ 이온이 생성되고, Hydroxyamino기의 생성을 통해서 NO₃⁻ 이온들이 형성된다. 화합물의 화학구조가 이 형성이온들의 분율에 영향을 미친다. TiO₂ 표면상의 물질흡착 또는 접근 형태도 NH₄⁺와 NO₃⁻ 이온의 궁극적 형성에서 고려해야 할 인자들이다.

나. Advanced Amine류의 광-촉매 분해반응 실험결과 및 고찰

앞에서와 동일한 실험방법 및 실험장치에서, 우선 Ammonia, Morpholine, AMP 및 ETA(2-Aminoethanol)를 대상으로 광-촉매 분해반응 실험을

수행하였다. 이들의 초기농도는, 원전 이차계통에 주입되는 당량비를 기준으로 하여, 각각 18.8 ppm, 14.6 ppm, 85.3 ppm, 5.2 ppm으로 설정하였다. Ammonia를 제외한 시료의 초기 pH는 7.0 이상의 염기성 분위기로서, 이들은 광-촉매 분해반응이 진행됨에 따라 산성화된 후, 최종 pH가 6.7~7.5로 다시 염기화되었다 (Fig. 2.3.12). 이때 TOC의 변화는 Fig. 2.3.13과 같이 모두 1차 반응속도식을 따라 분해되어 CO₂를 형성하는 것으로 보인다. AMP의 경우, 초기 약 40 분까지 pH가 하강한 반면, TOC의 변화에 지연현상이 나타나는 데, 이는 Phosphate 또는 환형-고리의 열림 이후에 CO₂가 생성되기 때문으로 보인다. Ammonia의 경우, 흡착된 상태의 pH 9.0에서 계속 산성화되고 약 pH 7.4 정도부터 미세한 산성화를 보였다.

결론적으로, 광-촉매 반응은 계통수의 원수 중에 용존된 Amine류와 같은 질소-함유 유기물의 분해에 유용하다고 할 수 있다. 한편, Advanced Amine의 광-촉매 분해과정에서 보여준 pH 및 TOC의 변화는, 이차계통 모델 보일러 급수 가열기 내에 생성된 Amine의 평균 열분해 생성물에 대한 결과 (Table 2.1.4 참조) [4]에서 나타난, 고온 수용액 중에서 낮은 농도로 용존된 산소에 의해 Ammonia와 Acetic Acid 및 Formic Acid로 분해되는 경향과 어느 정도 유사하다고 볼 수 있으며, 본 실험자료는 차후 Advanced Amine의 열분해 특성을 해석하는 데에 비교자료로 활용될 수 있을 것이다.

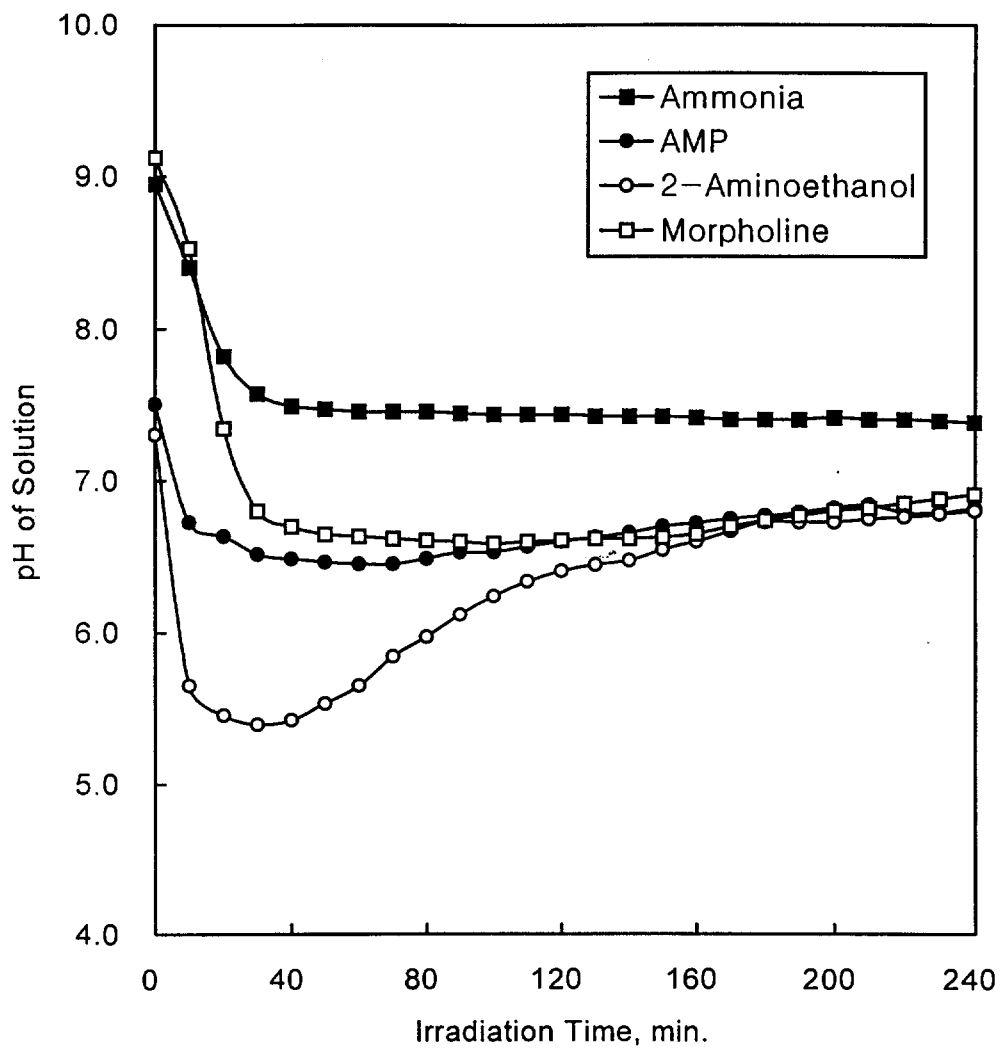


Fig. 2.3.12. pH Variation of the Photocatalytic Reaction of Amines and Ammonia.

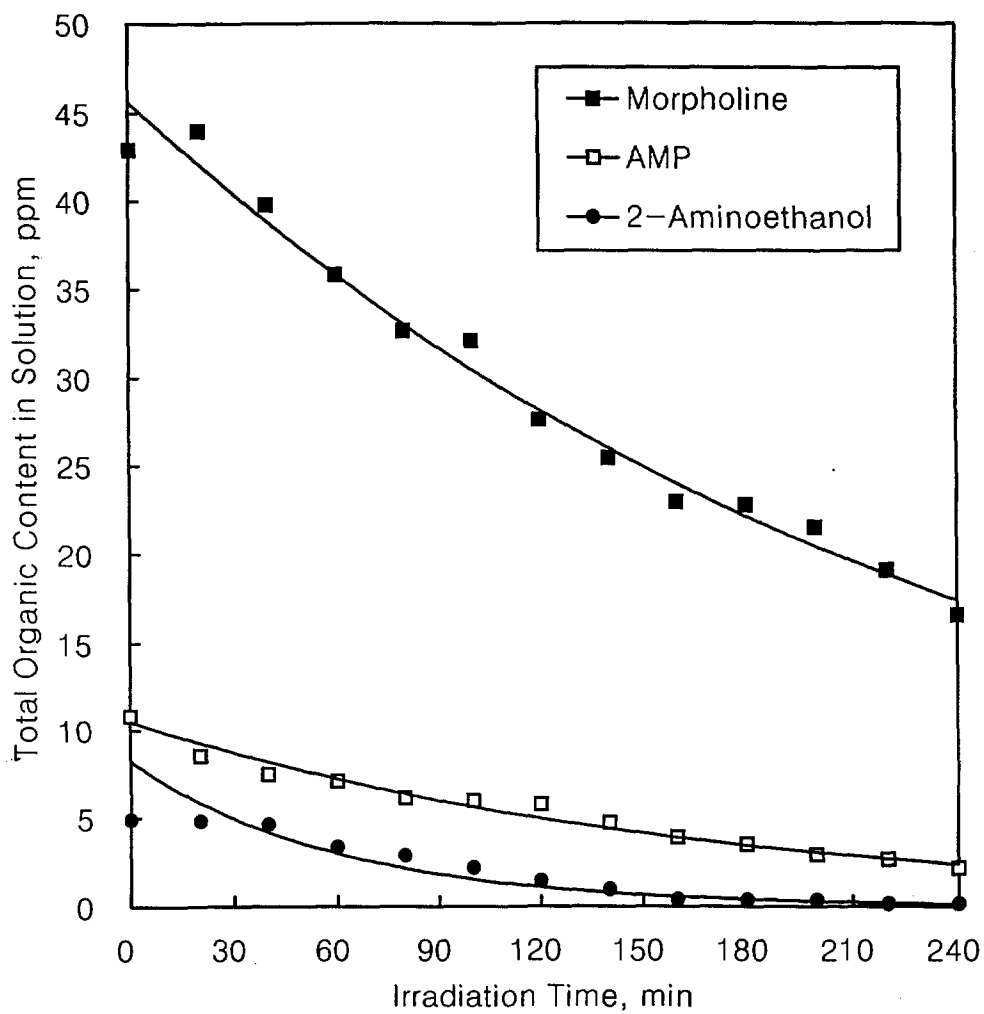


Fig. 2.3.13. TOC Variation of the Photocatalytic Reaction of Amines.

제 3 장 결 론

원전 이차계통 재질의 건전성 확보를 위해서는 부식을 최소화하여야 하며, 이를 위해서 PWR 이차계통수 pH는 7.2±로 유지되어야 한다. 국내 PWR 이차계통수 pH 제어제로 사용중인 Ammonia는 pH 제어특성 상의 단점을 나타내고 있으며, 이를 대체할 수 있는 Advanced Amines의 적용이 요구되고 있다. 이에 따라, Advanced Amines의 적용배경과 타당성을 검토하고 pH 제어제 특성인자들을 평가하여 그 적용방향을 제시하는 한편, 이차계통수의 용존 불순물 중에서 그 동안 간과된 용존 유기물들이 pH에 미치는 영향을 해석하고, 이들을 계통수의 원수처리 단계에서 제거할 수 있는 광-촉매 분해특성을 고찰하였으며, 그 결과들은 다음과 같다.

- 원전 이차계통수의 pH가 요구범위를 벗어날 경우, IGA/SCC나 Pitting 또는 틈새영역의 FAC 등 계통 건전성에 대한 예기치 못한 사고를 유발한다. 따라서, 계통설비의 부식손상과 성능손실의 최소화 및 신뢰성과 경제적 효과의 최대화를 위해서는, 증기발생기, 터빈, 응축기, 급수가열기, 습분가열기 및 파이프 등 모든 부위의 계통수 pH가 보다 정밀하게 제어되어야 한다.

- 국내 PWR 이차계통수 pH 제어제로 사용중인 Ammonia는 휘발성이 커서 증기상에 더 머물고 젖은 증기영역 내의 잔류량이 작아 FAC 유발확률 등이 높으며 복수탈염기의 효과적 작동에 어려움을 초래하고 있다. Ammonia의 대체품으로 적용되어온 Advanced Amine들은 부식생성물의 이동과 FAC를 현저히 감소시키는 동시에 비용-효과 측면에서도 보다 유용한 pH 제어제의 특성을 보이고 있다.

- Amine의 주요 pH 제어제 특성인자는, 수용액 pH를 올려주는 척도인 염기세기(K_b), 증기상-액상간의 분배정도를 정량화하는 상대휘발도(RV)와 분배계수(K_d), 고온에서 Ammonia나 유기산을 생성하여 pH에 영향을 미치는 열분해를 및 계통설비에 미치는 영향 등이 있다. 국내 PWR 이차계통수 pH 제어제로 Ammonia를 대체하여 Advanced Amine을 적용하기 위해, Ammonia, AMP 및 외국 PWR에서 적용중인 Morpholine, ETA 및 AMP를 중심으로 주요 pH 제어제 특성인자들을 비교 평가하였다.

- pH 제어제로서의 Amine 염기세기 특성은 MPA나 AMP 또는 ETA가, 분배계수 특성은 MPA나 Morpholine 또는 ETA가 낮고, 열분해 특성은

AMP를 제외하는 것이 바람직하며, 염기세기와 분배계수 및 열 안정성을 모두 고려한다면 MPA가 가장 좋은 것으로 나타났다. 한편, 매우 낮은 분배계수의 Amine이 젖은 증기영역 보호에는 좋으나 저온영역 급수부위의 Amine 요구농도 만족을 수반하기 위해서는 ETA에 MPA나 Morpholine을 소량 혼합하는 방향이 바람직할 것으로 판단되었다.

- 이차계통수의 용존 유기산이 pH에 미치는 영향을 해석하기 위하여, 계통수 중의 용존 유기물이 완전히 산화하여 Carbonic Acid로 전환될 경우 기상의 이산화탄소 및 액상의 Carbonic Acid, Bicarbonate, Carbonate 간의 평형농도, 이온세기 값, pH 및 이온성 탄소 화학종들이 전도도에 기여하는 정도를 열역학적 평형관계로 계산한 결과, 고온의 계통수에서 유기물이 극미량 용존되어 있더라도 계통수의 전도도 상승이나 pH 감소가 수반됨을 확인하였고, 유기물 이동이 그 휘발도와 분해속도에 의해 영향을 받는 것으로 추정되었다. 이 전도도 계산값은 Salicylic Acid의 광-촉매 산화로 생성된 Carbonic Acid에 대한 실험값과 잘 일치하였으며, 이로서 자외선 광-촉매 반응이 수중의 산화성 용존 유기물의 열역학적 평형에 대한 간접적 측정에 유용한 동시에, 시료의 고온 열분해 생성물인 CO₂를 적외선감지기로 분석하는 TOC 측정보다 간편하고 신뢰성있는 방법임을 확인하였다.

- 이차계통수의 용존 질소-함유 유기물이 pH에 미치는 영향을 살펴보기 위하여, Ammonia, Morpholine, AMP 및 ETA를 대상으로 수행한 광-촉매 분해반응 실험결과는, Ammonia를 제외한 Amine의 pH가 7.0 이상에서 산성화된 후 다시 6.7~7.5로 염기화되고, TOC의 변화가 모두 1차 반응속도로 분해되어 CO₂를 형성한 것으로 보였다. AMP의 경우는, 초기 40 분까지 pH가 하강하고 TOC 변화가 지연되었고, Ammonia의 경우는, pH 9.0에서 7.4로 산성화되었다. 이러한 Amine들의 광-촉매 분해특성 결과, 광-촉매 반응이 원수 중에 용존 Amine류 같은 질소-함유 유기물의 분해공정 및 열분해 특성에 대한 열역학적 해석에도 유용함을 확인하였다.

결론적으로, 국내 PWR 이차계통수 pH 제어제로 적용할 수 있는 Advanced Amine으로는 MPA 단일 Amine계 및 ETA+MPA(또는 Morpholine) 혼합 Amine계가 바람직하고, 원수 중 용존 유기물이 계통수 pH에 영향을 미침과 그들을 제거하는 데에 광-촉매 분해가 유용함을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. Riddle, J. M., Burns, G. D., et al., "On-line Monitoring of Secondary-Cycle Chemistry with Morpholine at the Beaver Valley Power Station", EPRI, NP-5266, Palo Alto, CA., June (1987)
2. Sawochka, S. S., et al., "Effects of Alternate pH Control Additives on PWR Secondary Cycle Chemistry", EPRI, NP-5594, Palo Alto, CA., February (1988)
3. Cobble, J. W., Turner, P. J., "PWR Advanced All-Volatile Treatment Additives, By-Products, and Boric Acid", Electric Power Research Institute, TR-100758, Palo Alto, CA., July (1992)
4. Burns, G. D., "Advanced Amine Application Guidelines", Revision 1, EPRI, TR-102952-R1, December (1994)
5. Welty, C. S., Williams, C. L., Brobst, G. E., "Steam Generator Reference Book, Chapter 18 - Corrosion Product Control", EPRI, Palo Alto, CA., May (1985)
6. Siegwarth, D. P., Bickerstaff, J. A. et al., "PWR Water Treatment Improvement : Cost-Benefit Analysis", EPRI, NP-5764, Palo Alto, CA., May (1988)
7. Chexal, V. K., "CHECKMATE Version 1.1 User's Manual", EPRI, Palo Alto, CA., April (1991)
8. Gilbert, R., Lamarre, C., "Identification and Distribution of the Morpholine Breakdown Products in the Different Steam-Cocondensate Cycles of CANDU-PHW Nuclear Power Plants", Proceedings : Workshop on Use of Amines in Conditioning Steam/Water Circuits, Paper No. 19, EPRI, Palo Alto, CA., July (1991)
9. Feron, D., "Orion Facility Experiments Thermal Stability of Morpholine and AMP in PWR Secondary Conditions", Proceedings : Workshop on Use of Amines in Conditioning Steam/Water Circuits, Paper No. 20, EPRI, Palo Alto, CA., July (1991)
10. Shenburg, D. M., Zupanovitch, J. D., and Walker, J. L., "Loop Testing of Alternate Amines for All-Volatile Treatment Control in PWR's", EPRI

TR-100756, Palo Alto, CA., June (1992)

11. Desmouline, D., and Menet, O., "EDF Experience with Morpholine Treatment", Proc. Central Electricity Generating Board Amine Workshop. Bristol, England, May (1986)
12. Ollis, D. F., Al-Ekabi H. Ed., "Trace Metals in the Environment 3 : Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Elsevier, The Netherlands (1993)
13. Pelizzetti, E., Schiavello, M. Eds., "Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy", Kluwer, Dordrecht (1991)
14. Serpone, N., Pelizzetti, E. Ed., "Photocatalysis - Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, New York (1989)
15. Schiavello, M., "Photocatalysis and Environment - Trends and Applications", Kluwer Academic Publishers, pp. 351-360 (1988)
16. Pelizzetti, E., Serpone, N. Eds., "Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis", D. Reidel Publishing Co., Dordrecht (1986)
17. Schiavello, M. Ed., "Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors - Fundamentals and Developments", D. Reidel Publishing Co., Dordrecht (1984)
18. Fujishima, A., Honda, K., "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode", Nature, 238 (1972)
19. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., "Photochemical Processes for Water Treatment", Chem. Rev., 93, 671 (1993)
20. Limsekigler, Amy L., Grangquan Lu, Yates, John T. Jr., "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected Results", Chem. Rev. 95, 735 (1995)
21. Hoffmann, M. R., Martin, S. C., Choi, W., Bahnemann, D. W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", Chem. Rev., 95, 69 (1995)
22. Rajeshwar, K., "Photoelectrochemistry and the environment", J. Applied Electrochemistry, 25, 1067 (1995)

23. Fox, M. A., Dulay, M. T., "Heterogeneous Photocatalysis", Chem. Rev., 93, 341 (1993)
24. Doménech, J., Prieto, A., "Photoelectrochemical Reduction of Cu(II) Ions in Illuminated Aqueous Suspensions of ZnO", Electrochimica Acta, 31, 10, 1317~1320(1986)
25. Lawless, D., Res, A., Harris, R., Serpone, N., "Removal of Toxic Metals from Solutions by Photocatalysis Using Irradiated Platinized Titanium Dioxide: Removal of Lead", Chim. Ind. (1990)
26. Kormann, C., Bahnemann, D. W., Hoffmann, M. R., "Photolysis of Chloroform and Organic Other Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions", Environ. Sci. Technol., 25, 3, 494 (1991)
27. Stumm, W., Morgan, J. J., "Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters", John Wiley & Sons, New York, p 625 (1981)
28. Ohtani, B., Okugawa, Y., Nishimoto, S., Tagiya, T., J. Phys. Chem., 91, 3550 (1987)
29. Wolfrum, E J., Ollis, D. F., Lim, P. K., Fox, M. A., "The UV/H₂O₂ Process : Alternative EPR Determination of Radical Concentrations", J. Photochem. Photobiol. A:, 78, 259 (1994)
30. Buettner, G. R., "Spin Trapping of Hydroxyl Radicals, in CRC Handbook of Methods for Oxygen Radical Research", R. A. Greenwald Eds., CRC Press, Boca Raton, 151 (1985)
31. Harbour, J. R., Hair, M. L., "Superoxide Generation in the Photolysis of Aqueous Cadmium Sulfide Dispersion Detection by Spin Trapping", J. Phys. Chem., 81, 1791 (1977)
32. Turchi, C. S., Ollis, D. F., "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack", J. Catal., 122, 178 (1990)
33. Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Tanaka, M., Itaya, A., "Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂

Powder", Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 2015 (1985)

34. Low, G. K.-C., McEvoy, S. R., Matthews, R. W., "Formation of Nitrate and Ammonium Ions in Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation of Organic Compounds Containing Nitrogen Atoms", Environ, Sci, Technol., 25, pp. 460 (1991)
35. Nohana, K., Hidaka, H., Pelizzethi, E., Serpone, N., "Processes of formation of NH_4^+ and NO_3^- ions during the photocatalyzed oxidation of N-containing compounds at the titania/water interface", J. Photobiology A: Chemistry, Vol. 12, pp. 265~272(1997)

서 지 정 보 사 항

수행기관보고서 번호	위탁기관보고서 번호	표준보고서 번호	INIS 주제코드
KAERI/RR-1806/97			
제목 / 부제	원자력 기반연구 / Advanced Amines를 이용한 수화학기술개발		
연구책임자 및 부서명	성 기 용 (원자력 재료기술 개발팀)		
연구자 및 부서명	나 정 원, 조 영 현, 김 광 락, 구 제 휴		
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소
페이지	82 p.	도표	있음 (○) 없음 ()
출판년	1998. 1	크기	26 cm
참고사항	'97 기관 고유 사업		
비밀여부	공개 (○) 대외비() _급비밀	보고서종류	연구보고서
연구위탁기관		계약 번호	
초록 (15~20줄내외)	<p>원전 이차계통 부식의 최소화를 위한 계통수 pH의 정밀제어를 위해 국내 PWR에서 pH 제어제로 사용중인 Ammonia는 휘발도가 크고 증기-물 회로에서의 요구 pH를 적절하게 제공하지 못하기 때문에, Advanced Amines의 적용이 요구되고 있다. 한편, 계통수로 유입된 용존 유기물들은 고온에서 유기산으로 분해하여 계통수 pH에 영향을 미치기 때문에 이를 원수처리 단계에서 제거하여야 한다.</p> <p>이에 따라, Ammonia와 AMP 및 외국 PWR에서 적용중인 Morpholine, ETA, MPA에 대한 염기세기, 분배계수 및 열분해성 등을 평가하는 한편, 용존 유기물 분해시의 수용액 평형에 대해 계산하고 실험값과 비교하였으며, 유기산 및 Amine류의 광-촉매 분해반응을 고찰하였다.</p> <p>pH 제어제의 주요특성인 염기세기와 분배계수 및 열안정성을 고려할 경우에는 MPA가 우수하며, 젖은 증기영역 보호와 저온영역 급수부위의 요구농도 만족을 위해서는 ETA+MPA(또는 Morpholine) 혼합 Amine계가 바람직한 것으로 나타났다.</p> <p>Carbonic Acid, Carbonate, Bicarbonate 및 Carbon Dioxide 간의 열역학적 평형에 대한 계산값은 Salicylic Acid를 광-촉매 분해반응에 의해 생성된 Carbonic Acid에 대한 값들과 일치하였으며, 극미량의 용존 유기물에 의해서도 전도도가 상승하며 pH가 감소함을 보였다. 상기의 Amine류에 대한 광-촉매 분해반응 실험에서는, 이 반응이 수용액 중 질소-함유 유기물의 분해 제거에 유용함을 확인하였다.</p>		
주제명키워드 (10단어내외)	PWR 이차계통수 Ammonia 3-Methoxypropylamine	pH 제어제 Morpholine 혼합아민	Advanced Amine Ethanolamine 광촉매 분해특성

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET						
Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.		INIS Subject Code
KAERI/RR-1806/97						
Title/Subtitle		Basic Research for Nuclear Energy / Water Chemistry Technology Development using Advanced Amines				
Project Manager and Department		K. W. Sung (Nuclear Materials Technology Development)				
Researcher and Department		J. W. Na, Y. H. Cho, K. R. Kim, J. H. Ku				
Publication Place		Tae Jon	Publisher		KAERI	Publication Year
Page		82 p.	Ill. & Tab.		Yes (○) No ()	Size
Note						
Classified		Open (○) Restricted () _Class Document		Report Type		Research Report
Sponsoring Org.				Contract No.		
Abstract(15~20 Lines)		<p>Since ammonia, for pH control in order to minimize corrosion product in domestic PWR secondary system, is very volatile, tends to stay with steam phase, resulting in not providing proper pHs, advanced amine application is required. On the other hand, dissolved organics in the system water should be removed during purification, since they have a negative effect on cycle pH,</p> <p>Therefore, the characteristics of pH control agent with ammonia, morpholine, AMP, ETA and MPA were evaluated, and the effect of dissolved organics on pH and the characteristics of photocatalysis for removal of them were studied.</p> <p>Based on the base strength, distribution coefficient and thermal decomposition rate of them, a single amine system of MPA seems to be available. Under consideration of wet steam area protection and low temperature feedwater pH requirement, a mixed amine system of ETA with MPA or morpholine is thought to be more available.</p> <p>The calculated values of thermodynamic equilibrium between carbonic acid, carbonate, bicarbonate and carbon dioxide agreed with the values measured from photocatalytic decomposition experiments of salicylic acid. It showed that the conductivities of the aqueous solution decreased, while pH increased even with extremely small quantities of organic acids. While, results experimentally obtained from photocatalytic decomposition of the amines above showed photocatalysis would be an available process for removal of dissolved organics.</p>				
Subject Keywords (About 10 words)		PWR Sec. System Ammonia 3-Methoxy propylamine		pH Control Agent Morpholine Photodecomposition		Advanced Amine Ethanolamine Mixed Amine

원자력 기반 연구
Advanced Amines를 이용한 수화학기술 개발

1998年 1月 日 印刷
1998年 1月 日 發行
發行人 金 聖 年
發行處 韓國原子力研究所
大田光域市 儒城區 德津洞 150

印刷所 大田 忠南 印刷工業協同組合

믿는마음 지킨약속 다져지는 신뢰사회