

工業用水系統에서의 腐蝕 問題

—材質 및 抑制劑의 適否診斷方法을 中心으로—

李 啓 水*

1. 緒 論

腐蝕問題는 工業化의 程度가 크면 클수록 增大된다. 先進 工業國에서는 1人當 \$30 程度의 年間 腐蝕 損料을 支拂하고 있는 셈이며, 後進國(例 印度)에서도 \$10 程度는 되리라고 말하고 있다. 韓國의 工業發達을 이 程度의 水準으로 본다면 50 億원, 先進國 水準까지 發達한다고 하면 2,500~3,000 億원 程度의 腐蝕損失을 負擔하게 될 것이다. 腐蝕에 依한 金屬材料의 直接的인 損失(鐵鋼 生産量의 25%)도 큰 問題이며, 運休 洩出 操業率低下 製品汚染 등에서 오는 損失은 더욱 莫大한 것이며, 이러한 間接的인 損失은 主로 工業用水 系統에서 비롯되는 것으로서 工業用水의 處理方法이나 管理問題가 매우 重要한 것이다.

過去 두 차례에 걸쳐 이 問題에 對해서 現場 技師들이 모여 眞摯한 發表 및 討論을 갖었다.¹⁾²⁾

一般 化學工場中에서 特別 重化學工場인 肥料工場과 精油工場의 境遇를 重點의 中心으로 다루었는데, 이것을 utility 系와 process 系로 나누어 잠깐 그 發表 內容에 對해서 느끼바를 말하겠다.

Utility 系統 用水는 主로 冷却水이며 水源으로는 地表水가 大部分이고 水源別 水質差로 因해서 그 管理方法이 다르다.

濁度같은 것은 共通的으로 잘 調節되고 있으나 pH 調節 抑制劑의 첨가與否 및 그 種類는 工場마다 다른 基準値를 쓰고 있는데, 이것은 技術 導入 當時의 基準이며 그 效率에 對한 徹底한 調査 研究는 別로 이루어지지 않고 있는 것 같다. 用水處理 前後의 腐蝕에 關한 data가 未備하여 抑制劑의 種類 및 量關係에서 오는 經濟性도 考慮해 주었으면 한다. 莫然한 技術導入 및

文獻에만 依存하고 있는 感이 없지않고 開發의인 面이 좁 不足하다고 하겠다.

Boiler 用水處理는 比較的 잘 되고 있으며 韓電이 이 方面에서는 先驅의이라 할 수 있다. 化學工場에서는 比較的 歷史가 오래된 忠肥나 湖肥가 이 部門에 많은 業績을 내고 있다. 海水를 利用하는 데는 防蝕問題가 더욱 切實한바 있으며 先進國에서는 거의 慣例가된 電氣 防蝕을 實施해야 할 것이며 韓國實情에 맞는 陽極 製造는 時急하다고 하겠다.

다음엔 process 系統인데, 肥料工場은 比較的 多樣한 腐蝕性 物質을 取扱하고 있기 때문에 防蝕하기 어려운 點이 많다. 酸을 取扱하는 vessel은 lining 및 特殊한 高低 材質로써 解決하고 있으나, 陽極分極, passivation 및 陰極防蝕을 試圖해 봄이 좋을 것이다. 忠肥의 NH_3 - CO_2 stripper의 腐蝕(1년에 12회 運休하므로써 被害額은 1 億원 이상)이 酸素 供給에 의한 passivation으로써 改善되었다는 點은 壽期的인 것이다.

精油工場에서는 主로 原油 處理 過程에서 腐蝕이 따르는데 各種의 黃化合物, 鹽類 및 이를 處理하는 過程에서 添加하는 알칼리 酸 등으로 因해서 pipe line tank 및 evaporator에 많은 腐蝕이 이어나고 있다. 여러가지 抑制劑를 使用해서 좋은 成果를 얻고 있지만 流電式 防蝕法을 導入해 봤으면 한다.

如何한 process 系統은 物理 化學의 樣相이 各部分에 따라 다르며 따라서 腐蝕與件도 다르기 때문에 防蝕에 關한 基礎資料를 얻는데 매우 困難하다.

從來에는 coupon을 使用하거나 corrosometer를 써서 腐蝕率을 測定했었다.

그러나 이 方法도 現場에서는 決코 容易한 方法이 아니다.

金屬 및 合金이 어떤 特定 水溶液에서 腐蝕이 일어

*全南大學校 化學科

날 것이나, 일어난다면 어느 정도인가, 抑制劑를 添加했다면 그 效能은 어느 정도인가를 現場操業에 支障을 주지 않고 鑑別하는데 다음의 分極 曲線의 解釋方法이 有用할 것으로 期待하고 여기에 그 概要를 說明하겠다.

2. 實驗的 考察

于先 塩素가 存在할때의 一般的인 軟鋼의 陽分極 曲線을 作成한다. 塩素가 全無할 때는 陽分極 曲線은 두 安定한 曲線으로 나누어진다. 낮은 電極 電位에서의 電流量은 一般的인 腐蝕의 特性을 이루고 있다. 即 鐵은 電極 電位가 그 溶液에서 $-0.60V$ 와 $-0.35V$ 사이에 있을때만 腐蝕한다. $-0.60V$ 以下에서는 金屬은 熱力學的으로 腐蝕이 不可能하다. 即 陰極 保護를 받는다고 볼 수 있다. $-0.35V$ 以上에서는 金屬은 酸化物 被膜으로 덮여지며 passivation 으로써 保護를 받는다.

塩素量이 增加하게 되면 (Fig II, III) 陽分極 曲線의

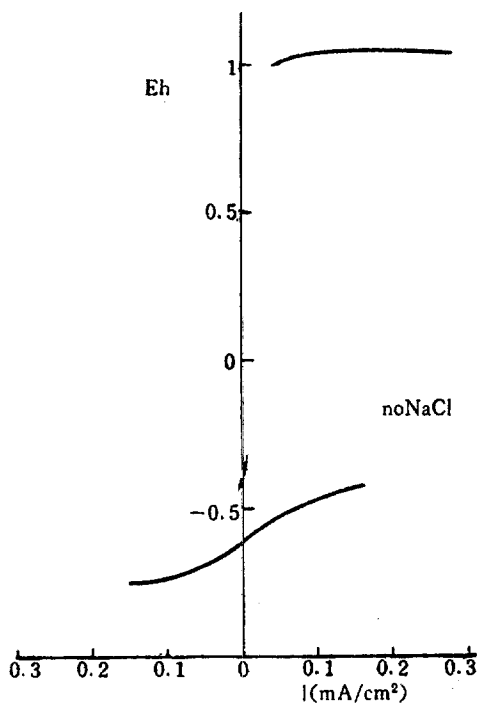


Fig I

일부분이 차츰 내려오게 되며, $0.001M$ $NaCl$ 에서는 처음에 indentation 現象이 나타나며 이것은 金屬面의 不安定性을 意味하게 된다. halogen 中 特히 塩素를 含有하는 溶液에서는 不働態化가 늦어지거나 일어나지 않게 된다. 그 理由는 塩素의 金屬面에의 吸着이 水酸化物 또는 酸化物의 表面 被膜 形成에 必要한 물 또는

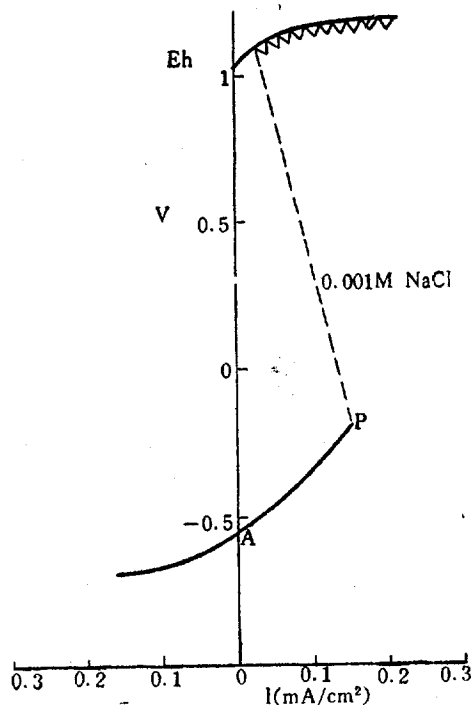


Fig. II

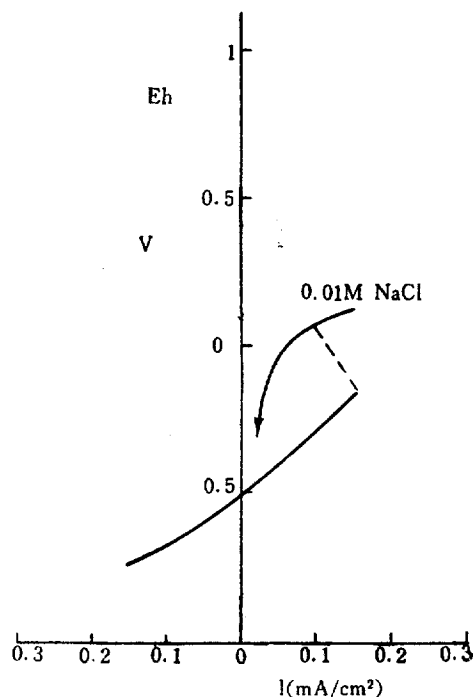


Fig. III

酸素酸 陰이온의 金屬面과의 接觸을 妨害하는 것이라

고解釋할 수 있다. 또한 塩素가 不働態化 被膜을 破壞하는 傾向을 갖는 것은 局部的으로 被膜의 弱點에 塩素가 吸着하거나 酸化物 被膜의 格子一部에 파고 들어 가서 被膜을 弱화시킨다고 생각 할 수 있다. 分極을 더욱 進行시키면 indentation 現象은 없어지며 安定한 不働態化를 하게 된다. 卽 처음 形成된 保護膜은 不安定하여 完全한 保護役割을 못하나 더 높은 電位에서는 完全被膜이 된다고 볼 수 있다. 0.01M NaCl 에서의 陽分極 曲線에서는 電流가 增加함에 따라 더욱 많은 indentation 現象이 일어나며 매우 不安定하다.

이때는 거의 安定한 保護 被膜을 形成할 수 없다고 볼 수 있다.

이렇게 塩素量이 增加하게 되면 그 溶液에서의 金屬面은 甚한 局部 腐蝕을 받게 되리라는 期待는 金屬을 그 溶液에 15日間 浸漬시켰을 때의 結果와 잘 符合된다.

18-8 Cr-Ni 不銹鋼은 塩素가 없을 때는 Fig IV 와 같이 되며 이 때는 낮은 電位에서 陽分極을 볼 수 없고 따라서 이 條件의 溶液에서는 絶對 腐蝕을 받지 않는다. 塩素量이 增加하면 Fig V와 같이 陽分極에 indentation 現象이 나타나며 낮은 電位에서는 安定化된다

卽 塩素는 多量 存在할때 不銹鋼을 腐蝕케 할 수 있음을 알 수 있다.

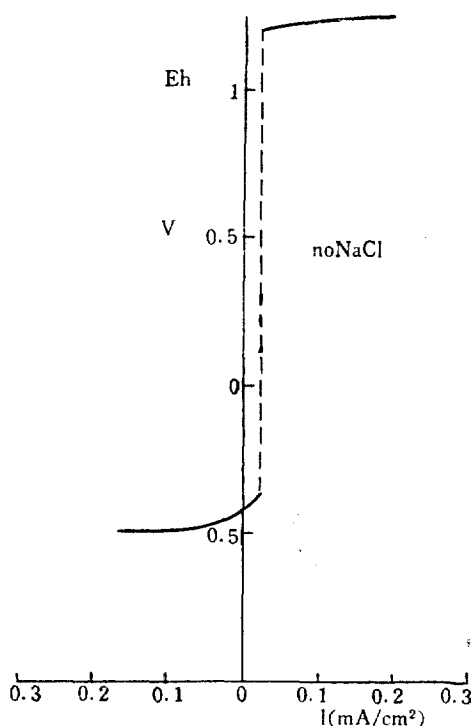


Fig. IV

塩素 存在下에서 抑制劑를 加함으로써 낮은 電極 電位

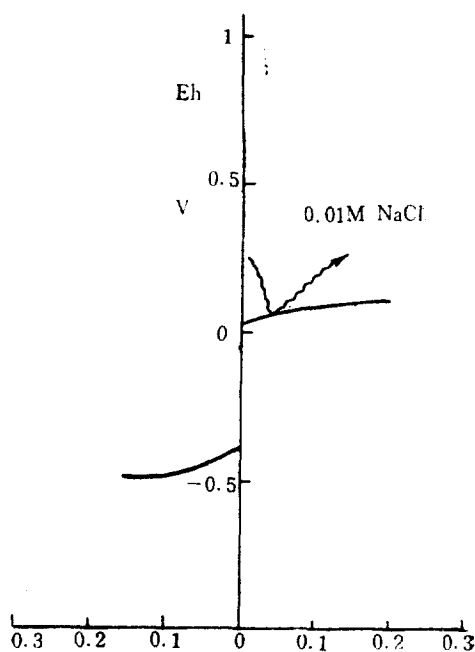


Fig. V

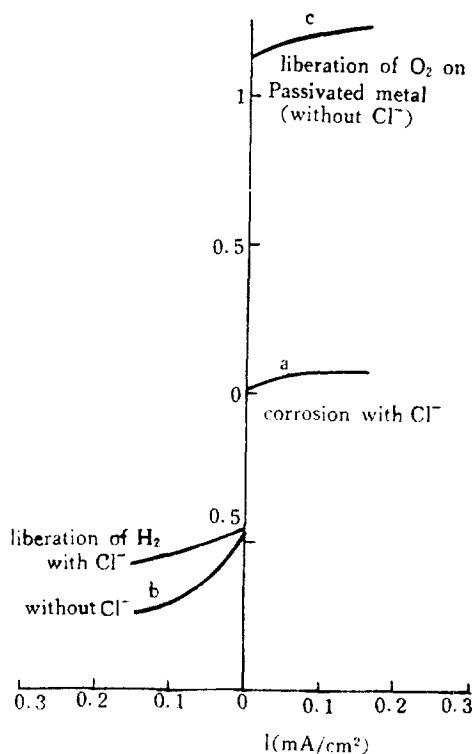


Fig. VI

에서의 軟鋼에 對한 分極 曲線은 分明히 抑制效果가 있음을 알 수 있다. (Fig VII)

0.01M NaCl 溶液에 disodium phosphate 를 0.07M

以上 加했을 때 抑制效果는 顯著하다. 이 溶液에서 陰分極 曲線은 $-0.60V$ 와 $-0.35V$ 사이에서 恒常 어느 程度 不安定함을 나타내는데, 이것은 金屬을 保護하는 被膜 酸化물이 溶解되어 金屬이 活性化되기 때문이라고 생각 할 수 있다.

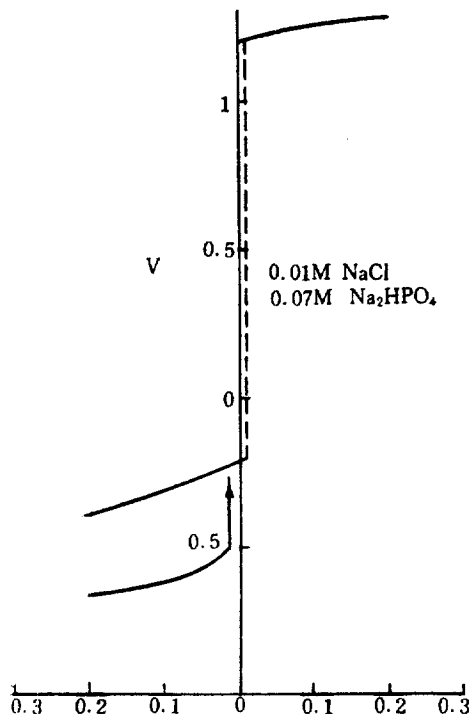


Fig VII

結果의으로 Fig VII에서 보는 바와 같이 $0.01M$ $NaCl$ 을 包含하는 溶液에 $0.07M$ Na_2HPO_4 를 加함으로써 金屬은 完全히 保護될 수 있으며 金屬의 電位를 $-0.35V$ 以下로 低下시킬 수 있는 어떤 還元 條件이 없는限 이 不働態化에 依한 金屬의 保護는 可能하다고 볼 수 있다. 實際로 이러한 條件下에 있는 溶液에서는 鐵은 完全히 保護되며 長時間後에도 點蝕같은 것을 볼 수 없었다.

Table I

Na_2HPO_4	K_2CrO_4	
	with O_2	free from O_2
0.00^M	0.015^M	0.014^M
0.02	0.008	0.010
0.04	0.002	0.006
0.06	0.000	0.002
0.07	0.000	0.000

Phosphate 와 酸化劑를 共用했을 때는 Palmer 및 Kahler 가 말한 바와같이 酸化 Phosphation 으로서 防蝕效果는 더욱 顯著하며 塩素存在下에서도 安定하게 保護할 수 있음을 알 수 있다.

Phosphate 와 Chromate 의 比를 變化시키면서 그 最適 條件을 分極 曲線에서 求한 것을 Table I 및 Fig. VIII에 나타내었다.

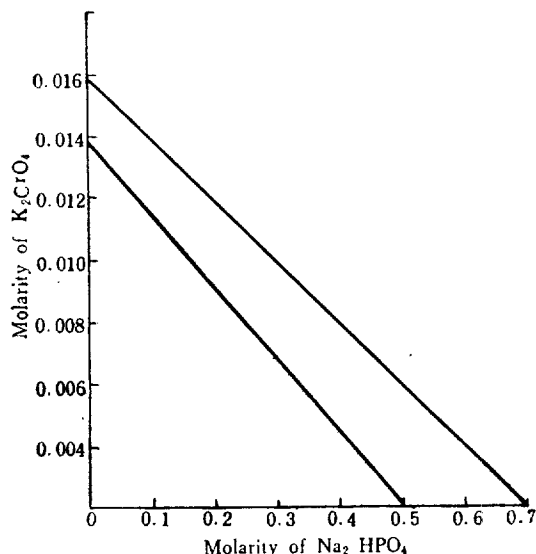


Fig VIII

3. 結 論

1. 特定한 水溶液에서 金屬이 腐蝕될 때 그 條件을 浸漬法에 依하지 않고 分極 曲線의 熱力學的 解釋으로써 迅速하게 判斷 할 수 있다.
2. 이 方法은 軟鋼 不銹鋼에 對해서 同---하게 適應될 수 있다.
3. 酸化 phosphatation 이 非酸化 phosphatation 보다 效果의이며 浸漬法에 依해서도 確認되었다.
4. 抑制劑의 效能을 決定하는데 簡便 迅速하게 이 方法을 適應 할 수 있다.

參 考 文 獻

1. 化學과 工業의 進歩 82 (1968)
2. 工業用水에 의한 腐蝕問題와 그 對策 (1969) 大韓 油公
3. Pourbaix; Chem. & Ind. 30 780—786 (1953)
4. J. Electro Chem, Soc. 101 217 (1954)
5. 岡本, 永山: 金屬 28 665 (1958)
6. N. D. Greene; Preprint 1st Inter. Congress on Met. Corrosion 166(1961)