

삼인산 나트륨과 아질산 나트륨에 의한 탄소강 부식방지 특성 연구

문 전 수[†] · 이 재 근

전력연구원 녹색성장연구소, 대전시 유성구 문지로 65번지
(2010년 5월 25일 접수, 2010년 6월 16일 수정, 2010년 6월 17일 채택)

Study on The Corrosion Inhibition Characteristics of Carbon Steel by Sodium Phosphate And Sodium Nitrite

Jeon Soo Moon[†] and Jae Kun Lee

Green Growth Laboratory, Korea Electric Power Research Institute
65 Munji-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon 305-760, KOREA

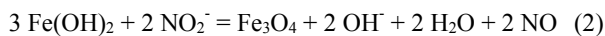
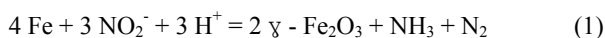
(Received May 25, 2010; Revised June 16 2010; Accepted June 17, 2010)

Sodium nitrite is widely used as one of the popular corrosion inhibitors for the protection of ferrous metal in closed cooling water system, such as a diesel engine and a chiller. The optimum treatment conditions are studied through laboratory tests using linear polarization resistance (LPR) technique. Corrosion rate of the carbon steel electrode could be maintained less than 2.5×10^{-3} mmpy in the test condition of 500 ppm as NO_2^- , 200 ppm as Cl^- , 70°C and pH 6.8. The pH control is confirmed not to be an important factor in the protection of carbon steel by sodium nitrite inhibitor. The addition of tolyltriazole was needed for the protection of the copper alloy in the sodium nitrite treatment system.

Keywords : Cooling Water, Carbon Steel, Corrosion Inhibition, Sodium Nitrite

1. 서 론

발전소, 정유공장, 제철소 등에서 공정의 불필요한 열을 제거하기 위해 일과식, 개방식, 밀폐식의 3가지 냉각 방식이 운전되고 있다. 일과식은 용수원이 풍부한 해수 사용으로 미생물 성장, 개방식은 순환수 증발 농축으로 스케일 부착, 밀폐식은 고온의 냉각수 순환으로 부식 문제가 발생될 수 있다. 발전소 기기냉각수, 디젤엔진 자켓 냉각수 등의 밀폐 냉각설비에서 철 금속 부식을 방지하기 위해 크롬산염, 인산염, 아질산염 등의 방식제 적용이 가능하지만, 현재 아질산 나트륨이 널리 사용되고 있다. 아질산나트륨 처리시 아래 반응식과 같이 금속 표면에 난용성의 얇고 치밀한 산화 막을 형성함으로써 철금속의 부식을 방지시켜 주는 양극방식제로 작용한다.^{1),2)}



아질산나트륨 방식제는 보통 500~1500 ppm as NO_2^-

범위에서 사용되나, $7 \sim 10^\circ\text{C}$ 의 저온에서 운전되는 냉수설비(Chiller)에서 300 ppm as NO_2^- 정도로 낮게 유지하고, 누출시 타 계통으로의 영향을 최소화하거나 미생물 성장 방지를 위하여 500 ppm as NO_2^- 의 낮은 농도에서 보수적으로 운전하는 경우도 있다.³⁾ 보통 pH를 7.5 이상 유지하고 아질산나트륨을 500~750 ppm as NO_2^- 이상으로 처리한다.⁴⁾ 용존산소가 존재하면 질산나트륨으로 산화되어 방식제로써 성능이 없어지기 때문에 개방식 설비에서는 사용할 수 없다. 삼인산나트륨은 수중에 2가 금속이온 존재시 금속면에 침전물을 형성하여 용존산소의 접촉을 방지하는 음극 방식제로써 작용하고, 고순수 조건에서는 표면의 금속이 용존산소로 산화된 후 산화막의 결합 부위에 인산이온이 결합해 들어가 막의 성장과 내식성을 돕는 양극 방식제로써 작용한다. 구리 금속이 설비내에 존재시 mercaptobenzothiazole, benzo-triazole 및 tolyltriazole과 같은 아졸계 화학약품이 방식제로 사용된다. 아졸약품은 수중에서 해리되어 음이온으로 존재하며 구리금속 표면의 산화구리와 화학 결합하여 분자층막을 형성하여 용존산소와 부식성 이온의 접근을 차폐함으로써 구리금속의 부식을 억제시켜 준다. 보통 1~2 ppm의 tolyltriazole 처리로도 우수한 구리금속의 부식 방지 효과를 얻을 수 있다.⁵⁾

본 연구에서는 밀폐식 냉각설비에서 방식제로 사용되는

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

삼인산 나트륨과 아질산 나트륨의 부식 방지 효과를 비교 평가하고, 용수 pH, 부식성 이온농도(Cl^- , Cu^{2+}), 방식제 농도, 수온 등의 다양한 수화학 조건에서 아질산 나트륨의 성능을 조사하여 밀폐 냉각설비에서의 효과적인 방식제 처리 방안을 제시하고자 한다.

2. 연구방법

2.1 시험용액 준비

600 mL의 밀폐 유리용기에 방식제와 부식성 이온용액을 먼저 취하고 순수제조장치(Mili-Q Plus Ultra-pure Water System)와 탈기 장치를 통과한 순수를 가하여 전체 부피가 500 mL가 되도록 하여 부식시험에 사용하였다. 방식제는 1000 ppm as PO_4 의 삼인산나트륨 수용액 또는 2000 ppm as NO_2^- 의 아질산나트륨 수용액을 일정 농도가 되도록 전위차 적정계(Metrohm사, 751 GPD Titrino)를 이용하여 Dose Mode에서 적량 주입 후 pH를 측정하여 기록하였으며, 5000 ppm as CaCO_3 의 염화나트륨 수용액 또는

1000 ppm as Cu^{2+} 의 질산구리 수용액을 가하여 시험용액 부식성을 부여하였다. 시험용액의 pH는 전위차 적정계를 이용하여 Set Mode에서 0.1 N NaOH를 주입하여 맞추었다. Fig. 1은 시험에 사용한 2전극 방식의 Linear Polarization Resistance (LPR) 부식측정 센서(a)와 부식시험용기(b)를 나타낸 것이다.

2.2 부식율 측정 시험 방법

방식제의 성능을 조사하기 위하여 LPR 측정방식의 부식율 측정기 (Rohrback Cosasco Systems사, RCS-1 Corrotor)를 사용하였다. 이 기기를 이용하면 부식시편 사용 방법에 비해 짧은 시간에 부식율 정보를 얻을 수 있다. Fig. 2는 RCS-1 측정기를 나타낸 것으로써 4채널로 구성되어 4종류 시험용액 부식율을 동시에 측정할 수 있다. 이 기기에 연결된 부식측정센서에 탄소강(K03005)과 구리합금(C71500) 재질의 부식전극을 연마지(#2000)와 알루미늄 분말(입도: $5 \mu\text{m}$)로 연마한 후 조립하여 사용하였다. 준비된 시험 용기를 오븐에 넣어 시험조건 온도(70°C)로



(a) LPR Type of Corrosion Probe



(a) Corrosion Measurement Instrument



(b) Closed Corrosion Test Bottle



(b) Internal Picture of Test Oven

Fig. 1. Corrosion Probe And Bottle Used for Corrosion Tests.

Fig. 2. Corrosion Measurement Instrument and Convection Test Oven.

설정된 후 1~2일의 시험기간 동안 일정하게 유지하였다. 부식율 데이터는 시험 시작 이후 24시간이 경과하고 측정값이 안정화 되었을 때 평균값을 취하여 기록하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 인산염과 아질산염의 방식성능 비교결과

Fig. 3은 70 °C에서 Cl⁻의 농도가 0, 50, 200 ppm as CaCO₃일 때, PO₄³⁻ 이온 농도에 따른 탄소강 부식율 시험 결과이다. Fig. 4는 삼인산나트륨 처리에 따른 pH 변화에

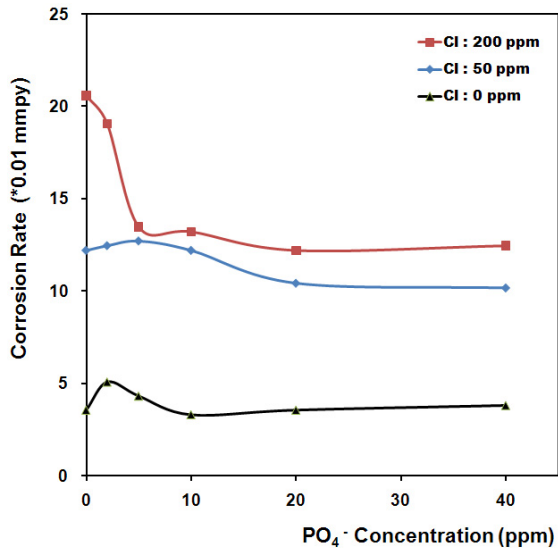


Fig. 3. Effect of PO₄³⁻ Concentration on Carbon Steel Corrosion (Temperature 70 °C, O₂ Partial Pressure 0.5 bar)

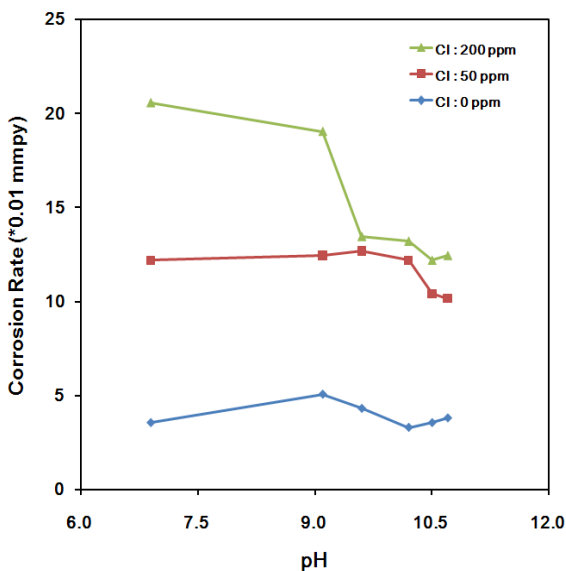


Fig. 4. Effect of pH Control by Phosphate on Carbon Steel Corrosion(70 °C, O₂ Partial Pressure 0.5 bar)

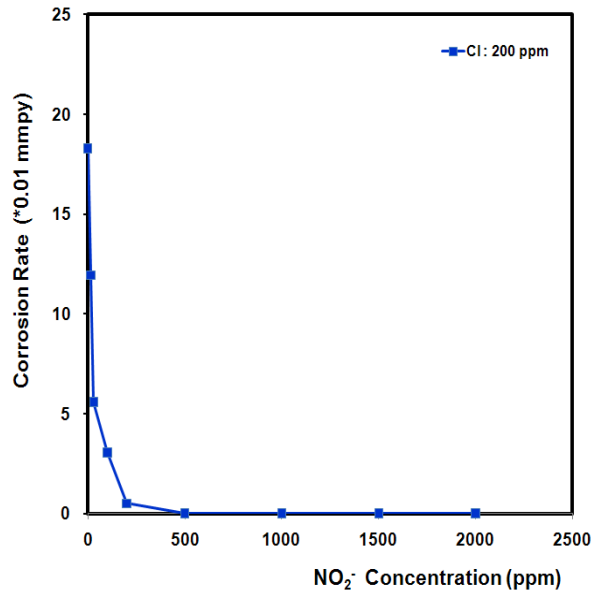


Fig. 5. Effect of NO₂⁻ Concentration on Carbon Steel Corrosion(70 °C, Cl⁻ : 200 ppm as CaCO₃, O₂ Partial Pressure 0.5 bar)

대한 탄소강의 부식율을 측정된 결과이다. 탄소강 부식율이 Cl⁻ 이온 농도에 따라 크게 변화하였고, Cl⁻ 이온 농도 200 ppm을 제외하고는 pH나 PO₄³⁻ 농도 증가에 따른 부식율 감소 현상은 경미하였다. 부식성 염소이온 농도가 50 ppm 이하에서는 인산염 처리에 따른 탄소강의 부식 억제 효과가 매우 약하다고 할 수 있다.

Fig. 5는 70 °C에서 Cl⁻의 농도가 200 ppm as CaCO₃일 때, NO₂⁻ 이온 농도 변화에 따른 탄소강의 부식율을 나타낸 것이다. NO₂⁻이온 농도가 0에서 2000 ppm까지 변할 때, 부식율이 급격히 감소하는 경향을 나타냈다. 또한, NO₂⁻이온 농도가 500 ppm 이상에서는 부식이 발생하지 않아 인산염 처리법 보다 우수함을 확인할 수 있었다. 이것은 아질산염이 양극 부식억제제로써 철의 부식 전위를 높은 영역으로 이동시켜 난용성인 γ-Fe₂O₃ 산화피막을 형성함으로써 철의 부식이 완벽하게 방지되는 것으로 해석된다.

3.2 아질산염 방식 성능에 대한 pH의 영향

Fig. 6은 70 °C에서 Cl⁻ 이온 농도가 200 ppm as CaCO₃ 이고, NO₂⁻의 농도가 0, 30, 100, 200 ppm일 때, Fig. 7은 pH 변화에 따른 탄소강의 부식율을 측정된 시험결과이다. 이때 pH는 0.1 몰농도 NaOH 수용액을 주입하여 pH 6.8, 8.5, 9, 10, 11로 조절하였다. NO₂⁻ 이온 농도가 증가함에 따라 부식율은 감소하였다. NO₂⁻ 농도가 100 ppm 이상이고 pH가 10 이상일 때 철 금속의 부식이 완벽하게 방지되었으나, pH 10 미만에서는 pH를 증가시켜도 탄소강의 부식 방지 개선 효과가 없다는 것을 알 수 있다.

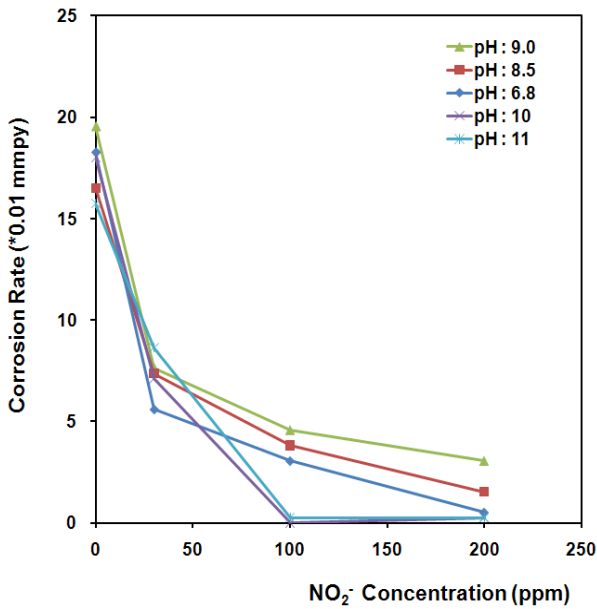


Fig. 6. Effect of Low NO₂⁻ Concentration on Carbon Steel Corrosion(70 °C, Cl⁻ : 200 ppm as CaCO₃, O₂ Partial Pressure 0.5 bar)

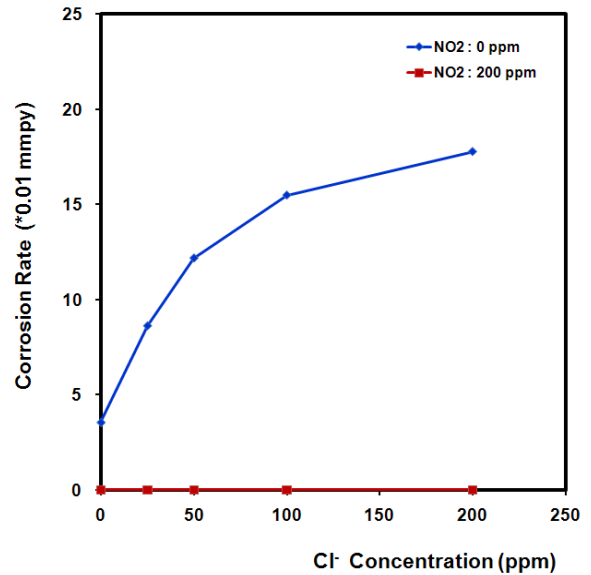


Fig. 8. Effect of Cl⁻ Concentration on Carbon Steel Corrosion(70 °C, NO₂⁻ : 0 / 200 ppm, O₂ Partial Pressure 0.5 bar)

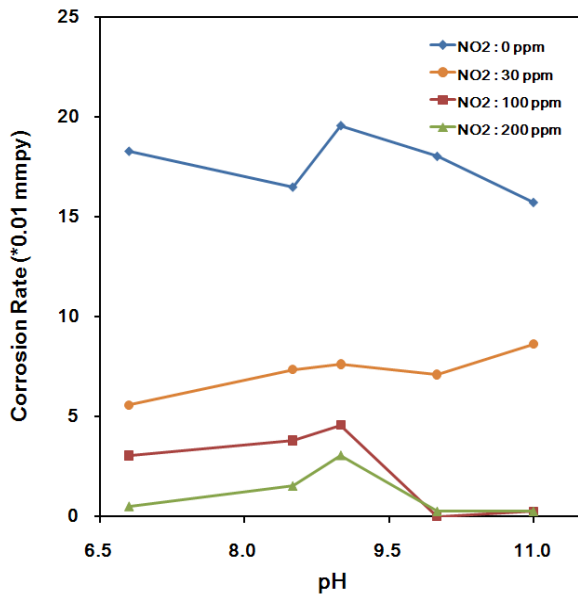


Fig. 7. Effect of pH on Carbon Steel Corrosion(70 °C, Cl⁻ : 200 ppm as CaCO₃, O₂ Partial Pressure 0.5 bar)

3.3 아질산염 방식 성능에 대한 부식성이온의 영향

Fig. 8은 70 °C에서 NO₂⁻이온 농도가 0, 200 ppm 일 때, 염소이온의 영향을 나타낸 그래프이다. 용액에 NO₂⁻ 방식제가 첨가되지 않은 경우, Cl⁻ 이온 농도가 증가함에 따라 탄소강 부식율이 3.5×10^{-2} mmpy에서 0.18 mmpy까지 증가하였다. 따라서, 냉각수중 염소 이온 농도를 주기적으로 측정하여 기준치 이내로 관리할 필요가 있다. 다만, NO₂⁻

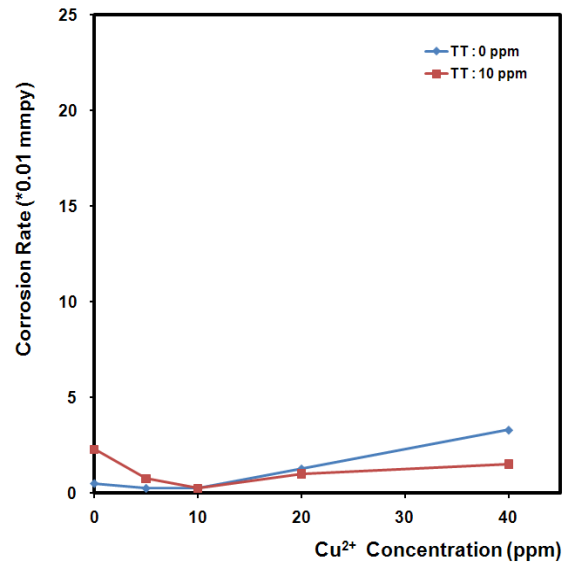


Fig. 9. Effect of Cu²⁺ Concentration on Carbon Steel Corrosion(70 °C, NO₂⁻ : 200 ppm as NO₂⁻, Cl⁻ : 200 ppm as CaCO₃, O₂ Partial Pressure 0.5 bar)

이온 농도가 200 ppm 이상으로 충분히 존재할 경우 Cl⁻ 이온의 영향은 없어지는 것으로 확인되었다.

Fig. 9는 70 °C에서 NO₂⁻ 농도 200 ppm, Cl⁻ 농도 200 ppm as CaCO₃, Tolyltriazole (TT) 농도 0 또는 10 ppm 일 때, 수중 Cu²⁺ 이온 농도 증가에 따른 탄소강의 부식율을 나타낸 그래프이다. Cu²⁺이온 농도가 10 ppm 이상에서 Cu²⁺이온 농도가 증가함에 따라 철 금속의 부식율도 증가하였으며, TT가 처리된 경우에는 부식율 증가 폭이 낮게 관찰됨을 알 수 있다. 수중에 Cu²⁺이온이 존재하면 상기의 전면

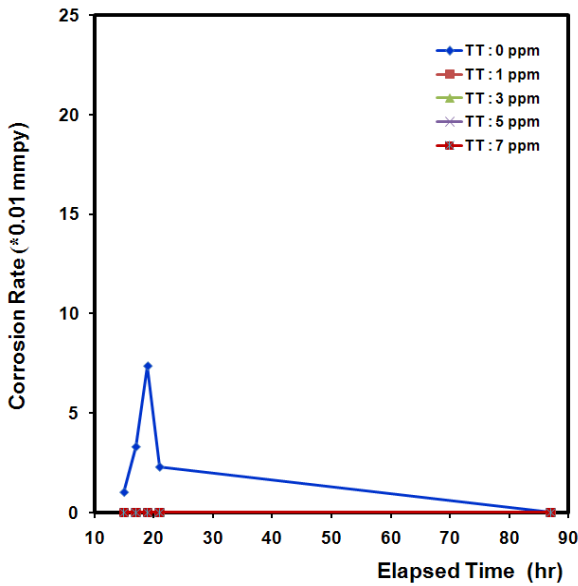


Fig. 10. Effect of TT Concentration on Copper Alloy Corrosion(70 °C, NO₂⁻: 200 ppm as NO₂⁻, Cl⁻: 200 ppm as CaCO₃, O₂ Partial Pressure 0.5 bar)

부식 외에도 심각한 공식(Pitting) 발생 원인이 되기 때문에, 냉각수중 Cu²⁺ 이온 농도가 높게 유지되지 않도록 수질관리가 필요하다.

3.4 구리합금에 대한 동 방식제의 영향

Fig. 10은 70 °C에서 NO₂⁻이온 농도가 200 ppm, 염소이온의 농도가 200 ppm as CaCO₃일 때, 동 방식제인 Tolytriazole (TT)의 영향을 조사한 것이다. TT를 첨가하지 않았을 경우, 시험 초기에는 부식이 높게 발생하다가 점점 낮아져 90시간 이후에는 거의 발생하지 않았다. 장시간 경과 후에는 구리 산화막이 표면에 성장하여 방식 막으로 작용하기 때문인 것으로 해석된다. TT를 1 ppm 이상 첨가하였을 경우 초기부터 구리 금속의 부식이 발생하지 않았다. 이것은 TT가 구리 금속 표면에 흡착하여 수중의 용존산소

나 부식성 이온의 접촉을 방지하여 우수한 부식 방지효과를 보여 주는 것으로 생각된다.

4. 결 론

밀폐 냉각설비에서 사용하는 인산염, 아질산염에 의한 탄소강의 부식방지 효과를 비교하였고, 각종 수화학 조건에서 아질산염에 의한 부식 방지 특성을 조사하였다. 삼인산 나트륨을 방식제로 사용한 경우 수중 염소이온 농도에 따라 탄소강의 부식율이 비례하여 증가하였고 부식성 염소이온이 없는 경우에도 수온 70 °C, 산소분압 0.5 bar의 시험조건에서 3.5×10⁻² mmpy 정도의 높은 부식율을 보여 주었다. 밀폐 냉각설비에서 인산염 방식제 처리 방법에 의해서는 탄소강의 부식율을 3.0×10⁻² mmpy 미만으로 유지하기가 매우 어려운 것으로 조사되었다. 그러나, 아질산 나트륨을 방식제로 사용하여 500 ppm as NO₂⁻ 이상으로 농도를 유지할 경우 부식성 염소이온 농도가 0~200 ppm as Cl⁻ 범위에서 탄소강의 부식을 완전하게 방지할 수 있어 인산염 보다 우수한 방식 특성을 보여 주었다. 아질산 나트륨이 구리 합금에 대해서는 부식 방지 효과가 없기 때문에 구리합금 재질이 사용된 냉각설비에서는 동 방식제의 주입이 필요한 것으로 확인되었다.

참 고 문 헌

1. V. A. Kumari, K. Sreevalsan, and M. A. Shibli, *Corrosion Prevention & Control*, p. 83 (2001).
2. K.N. Mohana and A.M. Badiea, *Corros. Sci.*, **50**, 2939 (2008).
3. *Closed Cooling Water Chemistry Guideline*, Revision 1, EPRI, Palo Alto, CA, TR-107396.3 (2004).
4. A.A. Moccari, *Materials Performance*, p. 54 (1999).
5. B.P. Boffard, *Fundamentals of Cooling Water Treatment*, Calgon Corp., PA.