

〈技術報告〉

Ammonia 에 의한 銅合金材質의 腐蝕防止研究

金 恩 雅⁽¹⁾ 金 聖 浩⁽²⁾ 金 忠 來⁽²⁾A Study of Protection of Copper Alloys
from Corrosion by Ammonia

E. A. Kim, S. H. Kim and C. R. Kim

Abstract

Volatile treatment of high capacity boiler water with hydrazine and ammonia is studied. Ammonia comes from the decomposition of excess hydrazine injected to treat dissolved oxygen. Ammonia is also injected for the control of pH. To find an effect of such ammonia on the copper alloy, the relations between pH & iron, and ammonia & copper are studied. Since the dependence of corrosion of iron on pH differs from that of copper, a range of pH was selected experimentally to minimize the corrosion rates of both copper and iron. Corrosion rates of various copper alloys are also compared.

抄 錄

高容量 Boiler 에서는 罐水處理를 하기위해 Hydrazine 과 Ammonia 를 注入하는 所謂 Volatile Treatment 를 行한다. 이때 過量으로 들어가는 Hydrazine 이 分解하여 生成되는 암모니아와 pH 調節을 위해 직접 注入되는 암모니아가 銅合金 材質에 미치는 영향을 구하기 위해 pH와 鐵腐蝕度, 암모니아와 銅腐蝕度を 考察한 結果 pH 條件은 鐵과 銅의 腐蝕에 對해 相反되는 關係에 있으므로 鐵과 銅이 동시에 적게 녹아나는 pH의 범위를 구하였고, 各種 銅合金 材質의 腐蝕率을 比較했다.

1. 序 言

本研究는 大容量 보일러 용수처리약품중 가장 중요한 hydrazine 이 殘有 溶存酸素量보다 과잉으로 存在할 경우 分解하여 生成되는 암모니아가 材質에 미치는 영향을 實驗室의인 研究와 現場試驗을 통하여 究明하고 事故防止와 수명연장 및 水質管理지침에 기여하고자하였다.

먼저 各 발전소의 복수계통의 材質을 調査하고 이들에서 연유되는 腐蝕生成物의 영향을 腐蝕機構 및 보이

라 各種 部位의 scale 과 sludge 의 成分으로 부터 調査했으며 hydrazine 의 物理化學의 特性和 복수계통에 미치는 作用을 考察하고 實驗室 및 現場試驗을 行함으로써 pH와 암모니아로 인한 鐵과 銅의 腐蝕速度를 測定하였다.

現場試驗은 S_E 발전소 #5와 Y_N 발전소 #1에서 銅 成分 溶出과 pH, 암모니아, 및 hydrazine 의 關係를 調査한 結果 pH가 낮고 암모니아가 적을수록 銅溶出이 적어지는 것을 確認하였으나 其他 다른 factor의 영향으로 인하여 一定 條件下에서도 測定값의 變動이 다소 있었다. 特히 condenser 의 leakage 事故時에 銅溶出이 급격히 증가했었다.

實驗室試驗은 鐵腐蝕 程度를 測定하기 위하여 材質 試片으로 復水와 비슷한 水質속에 pH 條件을 다르게하

여 一定期間 밀봉침적한 뒤의 腐蝕減量을 調査한바 pH가 높을수록 腐蝕率이 減少됨이 確認되었다.

各種 銅合金 tube의 實驗室的 試驗結果 높은 암모니아 농도에서 7:3 Cu~Ni, 9:1 Cu~Ni, Al-Brass의 順으로, 또한 pH가 높을수록 腐蝕率은 높아진다는 것

을 알았다.

급수의 pH 條件은 鐵과 銅에 對하여 相反되므로 적절한 水質管理의 범위를 考察하고 기타 腐蝕을 減少시키기 위한 方案을 研究하였다. 각 발전소의 Condenser tube 및 급수가열기의 材質은 Table 1과 같다.

Table 1, 각 발전소의 Condenser tube 및 급수가열기의 材質

발전소명	main condenser	unit heater tube
S _E P/P #5	Al-Brass	L. P. H. No. 1, 2 : Al-Brass L. P. H. No. 3, 4 : BSTF3 H. P. H. No. 6, 7, 8 : Carfon Steel STBA12
P _U P/P #1, 2	Al-Brass	L. P. H. No. 1, 2 : Admiralty H. P. H. No. 4, 5 : 7:3 Cu-Ni
P _T P/P #3, 4	Al-Brass	L. P. H. No. 1, 2, 3, 4 H. P. H. No. 5, 6 } St 35.8~1
I _R P/P #1	Al-Brass	L. P. H. No. 1, 2, 3, 4 : BSTF 2or3 H. P. H. No. 1, 2, 3 : STBA 12
K _U P/P #1	7:3 Cu-Ni	L. P. H No. 1 : Admiralty H. P. H No. 4, 5 : 7:3 Cu-Ni
Y _U P/P #2	Special Brass	L. P. H No. 1, 2 : St 35 H. P. H No. 1, 2 : St 35
S _A P/P #1, 2	Al-Brass	
M _A P/P #1, 2	Al-Brass	
Y _N P/P #1	9:1 Cu-Ni	L. P. H No. 1, 2, 3 : Admiralty H. P. H No. 5, 6 : 7:3 Cu-Ni

명을 延長할 수 있다고 생각된다.

2. 名發電所의 copper 材質 腐蝕現況 및 腐蝕 機構

發電所의 boiler tube 破裂事故의 原因은 여러가지가 있겠지만 tube 內面에 부착한 scale이 tube 벽을 통한 熱傳達을 감소시킴으로써 over-heating으로 因한 事故가 많이 일어난다. 最近 몇년간 當社 各 P/P의 boiler tube scale 및 sludge의 成分分析結果를 보면 酸化鐵이 主成分이고 그 다음으로 CuO, Cu, SiO₂ 등이며 그밖의 成分은 극히 미량으로 들어 있을 뿐이다.

그러므로 이러한 scale의 主成分이 되고있는 鐵은 물론이지만 銅의 腐蝕을 防止함으로써 boiler tube의 수

가. 發電所의 tube scale 및 sludge 成分分析 data

위의 表에서 알수 있듯이 P_U P/P의 경우, turbine blade에서는 거의 1%程度의 CuO가 檢出되었고 #1, #2의 steam drum sludge에서는 50%를 輻선上回하는 量의 copper가 檢出되는 것으로 보아 이는 상당한 量의 copper 材質이 腐蝕되고 있다는것을 알수 있으며 scale 量을 증가시켜 tube의 破裂事故 原因이 되고 turbine blade에도 많은 障害를 일으켜 오고 있다는 것을 알수 있다. 이렇게 tube 內面에 析出된 Scale 中の Cu는 galvanic corrosion을 일으키기도 한다.

Table. 2 各發電所의 tube scale 및 sludge 成分分析 data

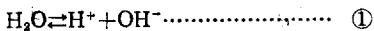
년도	발견소명	Sample name	Scale 中の CuO %	Sludge 中の CuO %
1971	YU P/P #2	Economizer tube	5.11	
		Boiler water wall tube	4.68	
1971	IN P/P #1	R/H wall tube	4.75	
1971	PU P/P #4	Turbine blade H-P-8	1.13	
		H-P-13	0.88	
		H-P-19	0.79	
		H-P-31	0.14	
1971	MA #1	Final S/H tube	2.75	
		Suspension tube	2.13	
1972	PU #1	Steam drum		29.05
		Mud drum		32.27
1973	KU #1	Water wall tube fire side	3.39	
		Water wall tube wall side	1.15	
1973	PU #1	Steam drum		50.11
		PU #2	Steam drum	

JIS에서는 壓力 150 kg/cm² 以上の boiler 에서 給水中의 銅濃度는 自然순환 boiler 의 경우 5ppb, 貫流型에서는 2ppb 로 定하고 있다. 만일 復水中의 銅을 2ppb 로 許容할 경우 300 ton/hr 의 復水を 處理하는 plant 에서 年間(300日 稼動)約 4.3kg 의 銅이 溶出되어 一部는 blow down 되나, 一部는 scale 과 sludge 로 되어 酸洗淨의 時期를 다른 scale 成分보다 더욱 促進시키며 여러가지 tube 事故의 原因이 된다.

나. 鐵材質의 腐蝕

다음의 Fig. 1, 2, 3에서 볼수있드시 鐵은 溶存酸素의 量과 溫度의 상승에 따라 腐蝕이 증가한다. 溶存酸素에 의한 鐵腐蝕機構를 보면 다음과 같다.

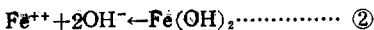
電氣化學的 理論에 의해 물의 一部는



로 되며 물과 接觸하고 있는 鐵은 녹아서



이 되며 이때 鐵 ion 은 OH⁻와 반응하여



가 된다. ①②식이 동시에 일어나면

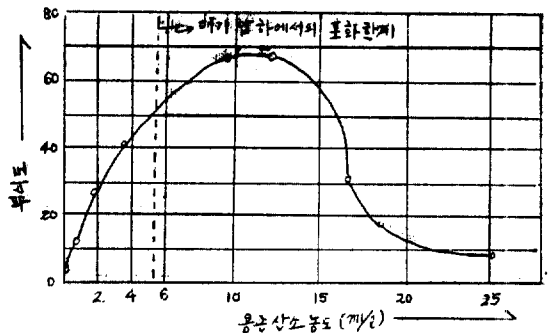
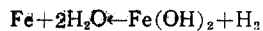
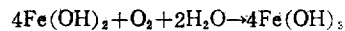


Fig. 1 연결강의 부식도와 농도와의 관계(Uhlig)



가 되어 ferrous hydroxide 와 수소를 生成한다. 이 metal hydroxide 는 대체로 不溶性이며 金屬表面에 膜을 形成하나 물속에 溶存酸素가 存在하면



로 쉽게 酸化되어 不溶性의 Fe(OH)₃를 만들어 보호膜의 역할을 하게 된다. 따라서 腐蝕作用을 약간 減少시키는 하나 膜의 밑에서도 鐵腐蝕은 계속 進行된

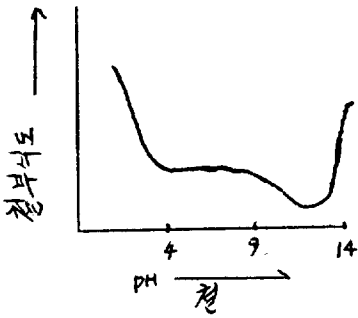


Fig. 2 pH와 부식도와와의 관계

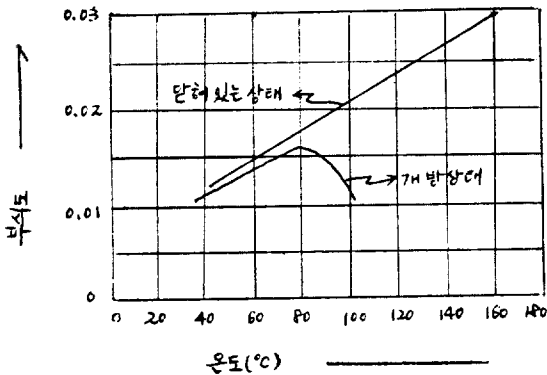


Fig. 3 철의 부식도와 산소가 녹아 있는 물의 온도와와의 관계 (Speller)

다.

이와같은 腐蝕過程에서 生成되는 水素는 鋼材中에 확산되면서 侵入하여 鐵과 固溶體가 되며 時間이 經過됨에 따라 鋼中の 水素量이 증가하여 酸化이상으로 되면 粒界에 析出되어 높은 內壓을 나타내면서 Hydrogen embrittlement 現象을 나타내게 된다.

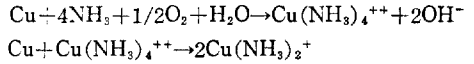
鐵은 溶存酸素에 依해서뿐만 아니라 pH . 依해서도 많은 腐蝕이 일어나고 있다. pH가 낮거나 아주 높을 때는 腐蝕이 많이 일어나며 pH10~11에서 가장 적게 일어난다. 보이라 급수의 pH를 높게 管理하는 것은鐵의 腐蝕을 最少로 하기 위해서이다.

다. 銅의 腐蝕

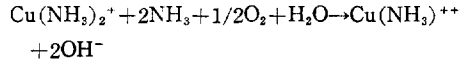
Nitric acid, sulfurous acid conc H₂SO₄ 등 또는 化學的 還元을 쉽게 받을수 있는 금속염 (Fe⁺⁺⁺ 와 같은)을 가진 酸들은 銅材質을 녹이며 mineral acid 나 organic acid에 依한 attack는 酸化劑가 있으면 더욱 심하다. 즉 CO₂ 나 O₂ 가 많을 경우에 腐蝕率이 더욱 높으며 copper 表面에 限定된 量의 酸素가 溶存해 있을때가 酸素가 계속 供給될때보다 더 많은 腐蝕을 일으킨다.

Copper가 알카리용액에는 저항력이 있다고 하나 암

모니아수, 암모니아 화합물에는 강하지 못하다. 암모니아에 依한 copper의 腐蝕反應機構는 다음과 같다.



이렇게해서 生成된 cuprous diamine reduction product는 溶存酸素에 依해 cupric tetramine로 酸化된다.



이때 Cu(NH₃)₄⁺⁺이온은 自動的인 축대작용 이외에 Cu⁺⁺이온의 activity를 줄임으로써 metal potential을 active direction으로 변화 시켜주어서 CuO의 호보피막 形成을 방해하며 腐蝕을 증가시킨다.

3. N₂H₄의 性質 및 보이라 급수처리에서의 作用

가. N₂H₄의 性質

Hydrazine은 투명한 液體로 比重은 물과 비슷하며 흡수성을 가지고, 113.5°C(760mmHg)의 沸點과 2°C의 氷點을 가졌고 204°C (400°F)에서 分解를 시작한다. Hydrazine의 溫度에 따른 分解度는 Fig. 4와 같다.

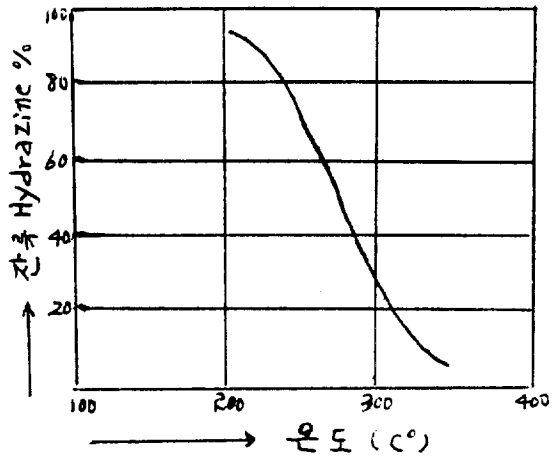


Fig. 4 온도에 따른 Hydrazine 분해도

보통은 水溶液으로 알려져 있고 (64% 수용액→Hydrazine hydrate) 급수처리에서 特히 가치있는 것은 N₂H₄이 알카리용액에서 보다 유효하다는 점이고 또 보이라 운전에 알맞는 pH 범위에서 가장 유효하다는 것이다.

Fig. 5에서 보던 pH=10에서 反應率이 가장 좋고 8.5~11.5에서 反應程度가 높다는 것을 알수있다. hydrazine 1% 水溶液의 pH는 9.9이고, 그 分解 및 反應生成物이 total solid에 영향이 없는것이 특징이다.

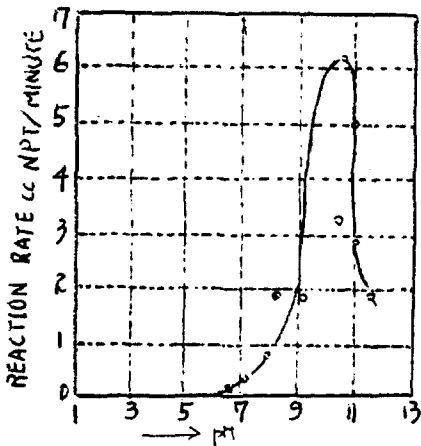
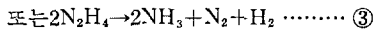
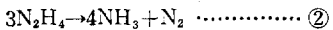
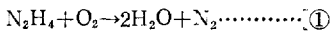


Fig. 5 pH가 Hydrazine의 산화에 미치는 영향 (H₂O₂에 의한 N₂H₄ 묽은 용액의 산화)

나. N₂H₄의 반응의 작용

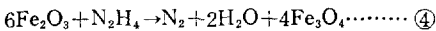
Boiler 中에서의 N₂H₄의 반응은



보일러 中에서는 ①반응이 주로 일어나지만 N₂H₄의 농도가 과잉이면 ②③의 분해반응이 일어난다.

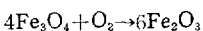
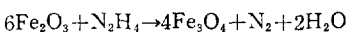
이 분해반응은 酸化鐵이 촉매가 된다.

Start-up 時에는 금속산화물과의 반응때문에 보일러의 정상 가동때보다 많은 量의 N₂H₄가 必要하다.



그러므로 理論的으로는 N₂H₄을 酸素의 當量만큼 注入하던 되지만 實際로는 注入初期에는 脫氣後의 급수중의 溶存酸素量의 3倍 程度로 注入한다. 水中에 N₂H₄이 남아있도록 하는것은 운전조건의 變動에서 發生하는 溶存酸素의 증가로 인한 材質의 腐蝕을 防止하기 위한 대책이다.

N₂H₄와 酸素와의 反應은 surface reaction 으로써 그 反應機構는 먼저 N₂H₄가 酸化鐵과 反應하여 第二酸化鐵이 第一酸化鐵로 환원되고 이것이 다시 급수중의 溶存酸素와 反應하여 第二酸化鐵로 酸化된다.



따라서 給水에 浮遊酸化鐵이 없거나 N₂H₄ 添加場所가 非鐵材로된 급수가열기의 경우 酸化鐵의 表面 film이 存在하지 않아 N₂H₄과 酸素와의 反應은 일어나기 매우 어렵다. 그러므로 給水의 純도가 좋고 非鐵金屬으로 이루어진 급수가열기를 쓰고있는 最新高壓 大容

량 보일러에서는 酸素와 N₂H₄의 反應이 일어나기 어려워 酸素를 除去하는데 必要한 理論的 量보다 훨씬 많은 量의 N₂H₄을 添加해야 한다. 이러한 폐단을 막기 위해 가능한 한 脫氣를 완전히 하여 溶存酸素의 量을 적게하는 것이 바람직한 조치이다.

보일러中에서 일어나는 N₂H₄의 分解는 물이 보일러에 들어가기 전에 N₂H₄과 酸素와의 反應度에 따라 달라진다. 熱分解가 생기는 점은 보일러 또는 급수계통에 있는 酸化鐵의 量에 따라 變한다. 酸化鐵이 과잉으로 있으면 과잉의 N₂H₄이 있어도 N₂H₄의 反應은 정상적으로 進行된다. 酸化鐵이 거의없는 새로운 보일러에 注入된 N₂H₄의 一部는 給水와 함께 보일러에 들어가는 酸素에 依해서 消費되고 一部는 증기와 함께 증발하여 증기계통중으로 빠져나간다. 이중 과잉의 大部分은 分解하여 ②또는 ③의 反應이 進行된다. 보일러중의 N₂H₄ 分解量을 구하기 위해서는 보일러에 들어있는 溶存酸素量을 정확히 測定할 必要가 있지만 酸素含有量이 적을때는 연속적 分析方法이 없어 不可能하므로 N₂H₄의 정확한 分解程度는 알수없지만 Strau와 Leicester의 報告書에 의하면 미리 加熱한 實驗장치에서

177°C — 4% NH₃

316°C — 15% NH₃

가 되는 것을 알수있으며 보일러 수중의 N₂H₄ 含有量 즉 O₂와 反應後에 남아있는 N₂H₄과 NH₃ 生成과 의 사이에 다음과 같은 관계가 있다고 發表되었다.

Table. 3 압력 40at, 산소 200μg/l, pH 9.5

給水中의 N ₂ H ₄	Boiler 水中의 N ₂ H ₄	증기중의 N ₂ H ₄
제 1 실험群		
1mg/l	0.55mg/l	0.3mg/l
2mg/l	0.73mg/l	0.8mg/l
제 2 실험群		
1mg/l	0.20mg/l	0.5mg/l
2mg/l	0.30mg/l	1.0mg/l

反應式②에서 生成된 NH₃가 copper 材質을 腐蝕하는 反應機構는 앞에서 설명되었고 그 重要性은 대 같히 크다.

反應式③에서 生成되는 水素는 高溫高壓에서 급수결 境내에 침투하여 hydrogen embrittlement을 야기시키 기도 한다.

4. 實驗過程 및 그 結果에 對한 考察

前項에서 살펴본바와 같이 copper 와 iron 의 腐蝕이 pH 에 의해 받는 영향은 서로 相反되는 關係에 있다. 즉 鐵은 pH 가 높은 범위에서 (pH 9~11에서) 安定하

다. 그러나 보이라 給水中의 pH 에 기여 하든것은 주로 암모니아에 依한것이므로 pH 가 높을수록 암모니아 농도가 增加하며 따라서 copper 材質이 많은 腐蝕을 일으키게된다. 그러므로 pH, 암모니아, Copper, iron 등의 正確한 相關關係를 규명하기 위해 다음과 같은 調査 및 實驗을 行하였다.

가. 各 P/P 의 Condensate 材質 基準值

Table 4. 各 P/P 의 condensate 材質基準值

발 전 소 명	pH	O ₂ (ppm)	Fe(ppm)	Cu(ppm)	NH ₃ (ppm)
D _Q P/P #1, 2, 3	8.7~9.5	<0.03	<0.02	<0.003	0.1~1.0
P _U P/P #1, 2	8.5~9.5	<0.007	<0.02	<0.005	0.1~0.2
P _U P/P #3, 4	8.5~9.5	<0.02	<0.02	<0.005	0.1~1.0
K _U	8.8~9.0		<0.02	<0.05	0.5
Y _N P/P #1	8.5~9.0	<0.03	<0.01	<0.07	
Y _N P/P #2	8.5~9.5	<0.05	<0.02	<0.003	0.1~1.0
S _E P/P #4	8.5~8.9	<0.007	<0.02	<0.005	
S _E P/P #5	9.2~9.7	<0.007	<0.02	<0.005	
I _N P/P	9.3~9.5	<0.007	<0.02	<0.005	
Y _U P/P	8.5~9.3	<0.02	<0.03		
H _O P/P	8.8~9.2	<0.01	<0.01	<0.005	0.05

나. 現場 實驗

當社 發電所를 condenser tube 材質別, 암모니아 注入量別, 보이라, type 別로 區分하여 現場 調査를 한 結果 급전사정의 變動에 따른 Load 變更, samplig point 의 不適當, condenser tube leakage 등으로 一定한 條件을 상당기간 유지하기가 어려워 現場實驗場所를 S_E P/P #5와 Y_N P/P #1을 택하였다. 이들은 모두 drum type boiler 였으나 condenser 의 材質이 各各 다르고 또 注入藥品도 相異하였다.

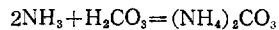
위의 두 發電所 現場試驗에서 pH 와 copper 와의 關係, 암모니아와 copper 와의 關係를 얻을수 있었다.

銅은 一定 pH 에서의 腐蝕量이 安定되어 一定한 溶出濃도를 유지하게 되는데 約4일이면 充分하였으나 鐵은 一定한 溶出濃도에 다르는데 1~2個月이 소요되며 load 의 變更과 같은 現場 事情上 一定한 pH 를 그렇게 오랫동안 지속하기가 어려워 Fe 의 腐蝕量은 實驗室的 方法에 依存했다.

1) pH 와 NH₃ 와의 관계 및 腐蝕이 問題된 NH₃ 의 범위

암모니아의 이온화정수는 $\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot OH]} = 1.8 \times 10^{-5}$ (at 25°C)이지만 암모니아濃도가 아주 稀薄할 경우 거의 全部가 이온화되어 pH 를 높인다. 그런데 水中에 炭

酸이 存在하면 낮아진다. 그 理由는 다음 反應式과 같이 암모니아와 炭酸이 中和反應을 일으키기 때문이라고 생각된다.



이때 炭酸의 中和에 必要한 암모니아의 量은

$$[NH_3 \cdot OH(g)] = 1.59 \times CO_2(ppm) \times \text{급수량(Ton)}$$

으로 나타낼수 있으며 그만큼 암모니아의 pH 에의 기여도는 낮아진다고 볼수있다. 따라서 암모니아의 濃도가 一定한 pH 에 기여한다고 말할수는 없다.

當社 各發電所의 復水水質基準值에서 볼수 있듯이 Condensate 의 pH 범위는 8.5~9.5이며 암모니아의 범위는 0.1~1ppm 이다. 그러나 암모니아는 증기장력이 커서 증기와 復水가 共存할때는 증기중에서가 復水中에서 보다 암모니아 含有量이 7~10배 더 많으며 復水器의 vent condenser 에서는 比較的 많은 量의 암모니아가 集中되어 數百 ppm 을 이룬다. 따라서 復水器의 銅合金 材質 腐蝕의 問題는 암모니아濃도 0.1~數百 ppm 의 全 범위로 확대 할수있다.

2) pH, 암모니아 및 Copper 와의 關係

가) 現場 實驗 Data

銅의 腐蝕量은 Zincon-method, 암모니아는 Nessler-method, N₂H₄ 은 Dimethylaminobenzaldehyde method 에 의해 測定했으며 pH 는 可能한한 空氣와 Sample 과

의 接觸을 막기위해 auto-pH-analyser meter의 結果를 利用했다. 그 data는 다음表의 같다.

Table 5. S_E P/P #5

pH	NH ₄ ⁺ (ppm)	N ₂ H ₄ (ppb)	Cu ⁺⁺ (ppb)	pH	NH ₄ ⁺ (ppm)	N ₂ H ₄ (ppb)	Cu ⁺⁺ (ppb)
9.18	0.48	50	1.04	9.50	0.97	60	1.90
9.19	0.51	48	1.14	9.50	0.94	62	1.90
9.20	0.53	42	1.35	9.60	0.42	50	1.03
9.20	0.58	38	1.20	9.60	1.10	75	2.20
9.23	0.56	48	1.60	9.60	1.10	78	2.50
9.50	1.01	63	2.10	9.60	1.19	80	2.40
9.50	1.01	58	2.00	9.60	1.30	80	2.60
9.50	1.00	64	2.10	9.60	1.19	78	2.60
9.50	0.99	63	2.00	9.60	1.20	80	2.70

Table 6. Y_N P/P #1

pH	NH ₄ ⁺ (ppm)	Cu ⁺⁺ (ppb)	pH	NH ₄ ⁺ (ppm)	Cu ⁺⁺ (ppb)
8.65	0.17	0.75	9.00	0.32	1.90
8.70	0.19	1.00	8.95	0.32	1.90
9.00	0.20	4.30	8.85	0.25	1.20
8.85	0.18	4.30	8.90	0.32	2.00
8.65	0.17	1.00	8.80	0.22	1.30
8.95	0.17	1.00	8.70	0.18	1.10
8.75	0.19	1.00	8.75	0.20	1.30
8.85	0.24	1.40	8.60	0.17	1.00

나) 現場 實驗 Data의 結果分析

現場에서 얻은 data를 利用하여 pH와 銅腐蝕量과의 關係를 아래 Fig. 6에 나타내었다.

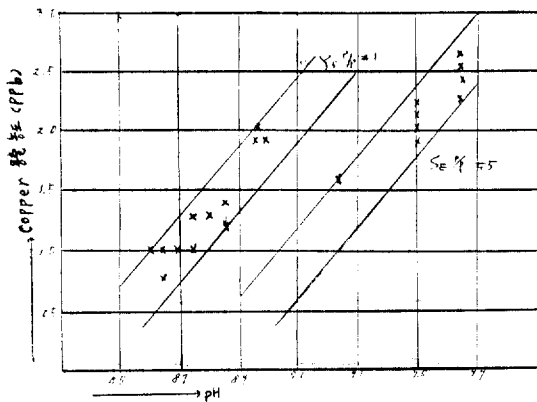


Fig. 6

一定한 pH에서 銅腐蝕量의 絕對值를 구한다는 것은 溶存酸素의 量, Load의 變換 등으로 매우 困難하였으나 pH의 증가에 따라 대체적으로 비례하여 銅의 腐蝕量이 증가하는 경향을 찾을수 있었다. 암모니아의

증가에 따른 銅腐蝕量을 아래 Fig. 7과 같이 나타내어 보았다.

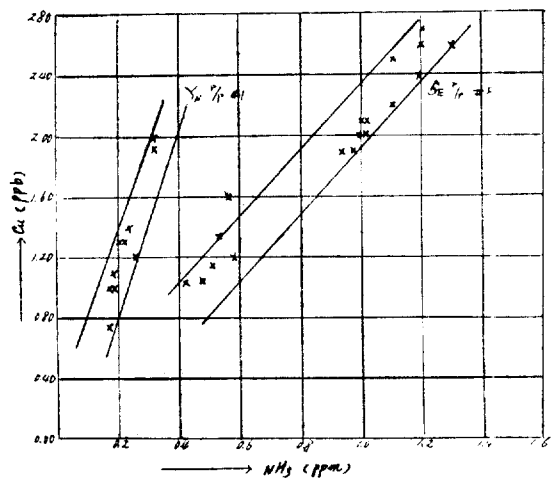


Fig. 7

암모니아와 銅腐蝕量과의 關係 역시 CO₂의 量의 變化와 O₂의 영향으로 銅의 絕對值는 구할수 없으나 암모니아의 증가에 따라 비례적으로 銅腐蝕量도 증가함

을 알 수 있다. 또 海水를 冷却수로 使用하는 Y_N P/P #1의 경우 海水의 leakage가 생기면 銅의 溶出이 갑자기 增加하는데 그 原因은 海水의 汚染도 있겠으나 海水中的 溶存酸素의 流入으로 더욱 큰 영향을 받는 것으로 생각된다.

다. 實驗室 實驗 및 그 結果

1) 鐵의 浸漬實驗

St. 35로 된 둥근 tube 를 길이 1cm 되게 切斷한후 圓형을 반으로 자른 모양으로 된 試片을 表面은 sand paper 로 잘 갈고 acetone 으로 充分히 씻은 다음 이온 교환수지를 통과시켜 만든 증류수에 암모니아로 pH8.5, 8.7, 8.9 9.2, 9.5의 용액을 만들어 500ml 들이 glass stoppered bottle 에 浸漬하여 20日間 室溫에 放置

하였다가 溶出되어나온 鐵의 量을 測定하였다. 그 結果는 아래 表와 같다. 이때 pH를 맞춘후 試驗片을 넣는 過程에서 溶解해 들어가는 酸素를 完全히 除去하지 못하였으므로 이때의 Fe의 量은 pH에 依해서만 測

Table 7. 암모니아 용액과 철의부식량

pH	8.5	8.7	8.9	9.2	9.5
철부식량 mg/cm ₂	1.79	1.39	1.27	1.20	1.15

난 量은 아니지만 그 대체적인 경향은 다른 論文들의 結果와 거의 일치하였다.

2) Copper의 浸漬實驗

鐵 浸漬實驗의 경우와 마찬가지로 當社에서 使用하고 있는 復水器 tube 材質인 Al-Brass, 9:1 Cu-Ni,

Table 8 當社 復水器 tube 材質과 그 조성

재 질 명	Cu %	Zn %	Sn %	Al %	Ni %	Mn %	As %	Pb %	Fe %
순 동	99.9								
Al-Brass	76~79	잔여분		1.8~2.5			0.02	0.07	0.06
9:1 Cu-Ni	87.47	trace			10.16	0.63		trace	1.57
7:3 Cu-Ni	68.16	trace			30.05	0.82			0.90
Admiralty	70~73	잔여분	0.9~1.2					0.07	0.06

7:3Cu-Ni로 된 tube 들을 적당한 크기의 試片으로 만들어 여러가지 濃度の 암모니아 溶液에 浸漬하여 一定 期間後에 녹아난 copper의 濃度を 測定하고져 하였으나 암모니아 濃도가 낮은 곳에서는 녹아나는 copper의

量이 너무 미량이어서 測定이 不可能하여 高濃度(1000 ppm) 溶液에서의 copper 腐蝕量만을 測定하여 各 材質別로 比較하여본 結果, 어떤 材質이나 初期에는 腐蝕이 차차 증가 하였으나 점차적으로 一定한 腐蝕度를 나타내었다.

이상의 結果를 보면 長期浸漬에서는 7:3 Cu-Ni 이 가장 耐蝕성이 강하였다.

라. 實驗 結果의 考察

現場 實驗에서 얻은 Cu-pH의 關係圖와 實驗室 試驗에서 얻은 Fe와 pH의 關係를 Fig.9로 比較하였다.

이상에서 Cu와 Fe가 동시에 가장적게 녹아나는 pH의 범위는 8.7~9.3이라고 말할수 있으며 이것은 現在 當社 各 發電所의 condensate의 pH 規定値와 거의 一致하였다.

各 材質別 耐蝕성은 7:3 Cu-Ni 이 가장 좋고 그 다음으로 9:1 Cu-Ni, Al-brass의 順으로 Cu-Ni의 耐蝕성은 Nickel의 溶出이 거의 없는 것으로 보아 수산화 Nickel이 保護성이 좋은 被膜을 形成하고 있기 때문이라고 사료된다.

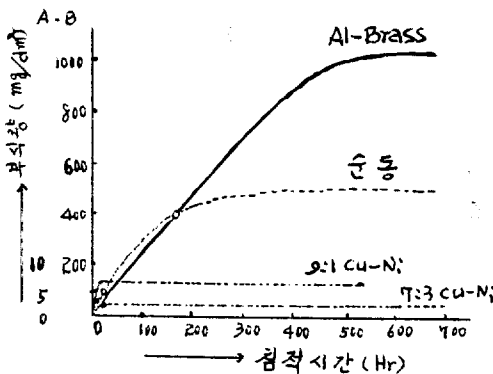


Fig. 8 Ammonia 용액에 장시간 침적했을때 부식량 Ammonia 농도 1,000ppm 온도 40°C A:Cu-Ni 부식량 B:Al-Brass 순동부식량

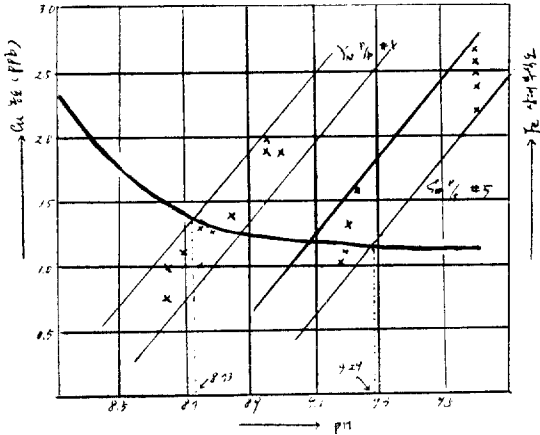


Fig. 9

5. 當社 各 P/P의 pH 調節劑 및 脫酸素劑
약품처리 現況 및 檢計

Table 9, 當社 各 P/P의 각종 처리제

발전소명	탈산소제	Feed Wr 처리제	Drum 처리제
D _O P/P #1, 2, 3	N ₂ H ₄	N ₂ H ₄	
P _U P/P #1, 2	"	N ₂ H ₄ , Morpholine	인산소다
P _U P/P #3, 4	"	N ₂ H ₄ , NH ₃	
K _U P/P #1	"	Morpholine	인산소다
Y _N P/P #1	"	N ₂ H ₄ , NH ₃ (Start-up)	"
Y _N P/P #2	"	N ₂ H ₄	
S _E P/P #4	"	N ₂ H ₄ , N ₂ H ₄	인산소다
S _E P/P #5	"	"	
I _N P/P	"	"	인산소다
Y _U P/P	"	N ₂ H ₄	"
Y _D P/P	"	"	"
H _O P/P	"	N ₂ H ₄ , NH ₃	"

위의 調査 結果에서 알수있는 것과 같이 모든 發電 所에서 脫酸素劑로 N₂H₄를 使用하고 있으며 給水의 pH 調節도 거의 N₂H₄를 使用하고 있다. P_U P/P 의 경우 morpholine 을 添加하기도 하지만 상당히 많은 發電所에서 암모니아를 N₂H₄ 과 並用하고 있다. pH 의 調節용으로 N₂H₄ 을 添加했을 경우 N₂H₄ 自體가 pH 에 寄與하는 程度는 거의 무시할정도이고 대부분은 N₂H₄

이 分解하여 生成된 암모니아에 依해 pH 가 上昇하므로 가능한한 적은 量의 N₂H₄ 을 使用하고 암모니아를 並用하는 것이 좋다.

6. 結 論

가. 적절한 pH 維持

各 發電所의 tube 材質 및 給水 過程을 再檢討하여 銅合金 部位는 pH 를 比較的 낮게, 鐵合金 部位는 pH 를 높게 維持함이 바람직하다.

나. N₂H₄ 주입

脫酸素 및 pH 調節을 爲한 N₂H₄ 注入量은 脫酸素에 必要한 量만 注入하고, pH 調節은 값이 싼 암모니아를 使用하는 것이 經濟的이다.

다. 給水系統의 材質

암모니아가 高濃度인 部位에 7:3 Cu-Ni 을 使用하면 耐蝕성을 增加시킬 수 있다.

라. 溶存酸素의 減少

定期的으로 給水系統의 溶存酸素量을 點檢하고 溶存 酸素의 2~3배를 넘지않는 限度內에서 N₂H₄ 을 添加하도록 한다.

參考文獻

1. 橫田俊雄, "ヒドラジン性質と その 應用", 地人 書館, 日本
2. Wilson Lynes Corrosion, 22, 113 (1966)
3. 脫酸素劑としてのヒドラジンに關する 文獻集, 電力中央研究所 技術研究所 發行
4. Sheppard T. Powell, "Water Conditioning for Industry" First Edition International Student Edition McGraw-Hill Book Co Kogaksha Company LTD 日本