

<産學協同>

Ca(NO₃)₂ 水溶液循環系에서의 冷凍機銅管腐蝕과 防蝕對策

李亨基·奇文奉·申鎮淳·朴充根
韓一合成纖維工業株式會社

초 록

42% Ca(NO₃)₂ 水溶液의 循環系에서 發生한 DCuT₁-H의 腐蝕은 Brine의 不適正 pH, 異物質의 混入 및 水流速度 등등이 單獨 또는 複合的인 作用에 基因하였음을 實驗 및 研究를 通하여 確認하고, 防蝕 方法으로서 Brine의 製造法改善, 適正 pH의 決定, 異物質의 分離除去 및 設計 流速 維持 등 諸方法中 異物質의 分離 除去法—化學的 處理法—이 가장 効果的이었고 Brine의 循環適正 pH가 가장 큰 影響을 미치는 要素임을 알았다.

1. 序 論

HNO₃을 溶劑로 使用하는 카시미론 製造工程에서는 溶劑의 特殊性에 따라 溶劑와 同質 Ion을 갖는 Ca(NO₃)₂ 水溶液을 Brine으로 使用하고 있으며, 이 Ca(NO₃)₂ 水溶液에 依한 冷凍機의 銅管腐蝕에 對하여 現場 中心으로 그 原因을 究明하고, 腐蝕을 防止하기 爲한 研究 및 實驗의 結果를 整理하여 報告한다.

2. 冷凍機의 構造와 Brine의 循環系統

冷凍機는 그림 1.2와 같이 壓縮機, 凝縮器, Economizer, 蒸發器, 抽氣回收裝置 및 主電動機로 이루어져 있으며 冷媒는 壓縮機에서 壓縮되어 凝縮器에 들어가 管内를 흐르는 冷却水에 依해 液化된다.

이 液化된 冷媒는 Economizer를 거쳐 蒸發器에 들어가서 管内를 흐르는 Brine에 依해 증발되어 다시 壓縮機로 들어가는 循環系를 形成하고, 反面에 Brine은 冷却되어 重合의 未反應 Monomer回收, 原液製造 및 濕式紡系 工程을 循環, 加熱되어 다시 冷凍機로 돌아오는 循環系를 形成하고 있다.

3. 銅管과 Brine의 物性

3-1. 銅管

電氣銅을 磷으로 脫酸處理하여 冷間引拔法 혹은 850°C로 加熱한 것을 水壓 押出機에 依해서 押出 製造한 Seamless 脫酸管으로 그 物性은 表1과 같다.

3-2. Brine(Ca(NO₃)₂ 水溶液)

HNO₃에 CaCO₃을 溶解하여 製造한 Ca(NO₃)₂ 水溶

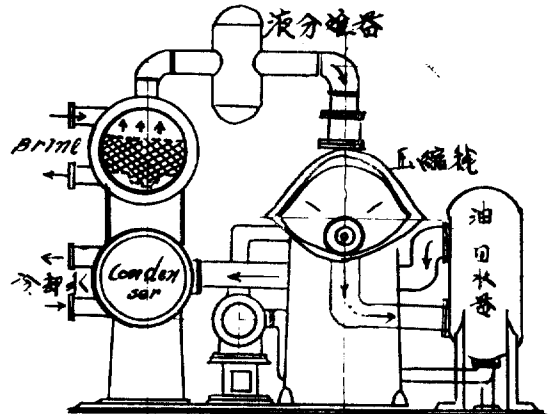
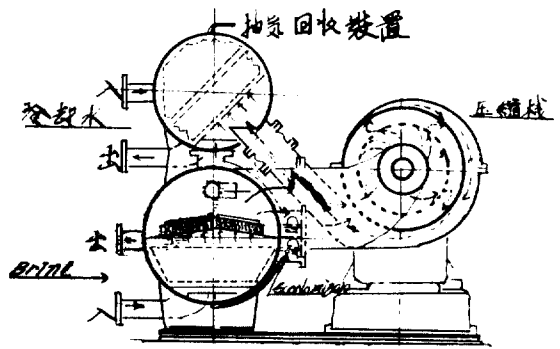
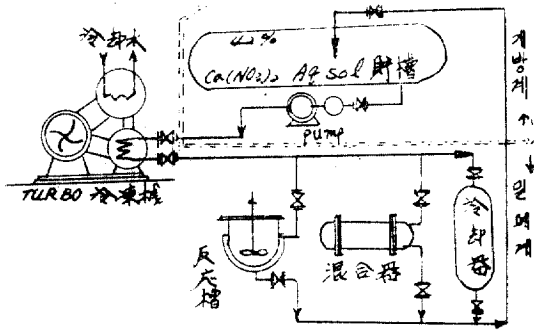


그림 1. 冷凍機 構造



(材 質)

區 分	Tarbo 機	SRM 機
冷 媒 側	SS-41 DCuT ₁ -H AP	SS-41 DCuT ₁ -H
Brine 側	SS-41 DCuT ₁ -H Zn	SS-41 DCuT ₁ -H Zn

그림 2. Brine 循環系統

表-1 銅管의 物性¹⁾

種 類	等 級	記 號	化 學 成 分 (%)	
			Cu	P
脫酸銅	普通級	DCuT ₁ -H	99.9以上	0.004~0.040

液으로서 그 物性은 表 2 및 3과 같다.

4. 腐蝕發生狀況

鑄鐵 및 SS-41로 되어있는 水室內面은 그 두께가 35mm 로 徑 5~15φmm, 길이 2~5mm 程度의 局部腐

表-2 Brine 의 規格

pH (25°C)	Ca(NO ₃) ₂	鹽 化 物 (Cl ⁻)	黃 酸 鹽 (SO ₄ ⁻²)	암 모 니 음 (NH ₄ ⁺)	重 金 屬
9.5±0.5	42±1 %	0.0025 % ↓	0.005 % ↓	0.0025 % ↓	0.005 % ↓

(註) 日本旭化成規格

表-3 Brine 의 物性

濃 度	比 重	比 熱	熱 傳 導 度	粘 度	凍 結 點
42±1 %	1.42 (at 0°C)	0.66kcal/kg°C (at 20°C)	0.432kcal/mHr°C	8.1Centipoise	-28.2°C

(註) 日本旭化成規格

蝕을 받았고 銅管은 浸蝕에 의하여 거의 全面에 걸쳐 金屬銅의 光澤을 띠고 있었으며 浸蝕을 받지 않은 部分은 靑갈색의 酸化銅 皮膜이 아니면 白色皮膜으로 덮혀 있었다.

그리고 無色투명해야 할 Brine 은 色은 綠靑色相으로 變하였으며 腐蝕이 심한 部位일수록 流電陽極인 Zn板의 腐蝕量이 적고, 表面에 粘着性的인 沈降性 白濁質로 덮혀 있었다.

腐蝕部位의 狀況을 더 자세히 把握하기 爲하여 腐蝕管을 切開하여 顯微鏡(사진 1,2,3)에 의해 관찰한 결과, 孔蝕이 일어난 部分에는 皮膜이 剝離되어 있었고 그 部分은 流體의 강한 흐름의 흔적을 나타내는 浸蝕(Erosion)으로 確認되었으며 浸蝕이 管軸에 어떤 기울기로 發生한 것을 여실히 볼수 있다.

또한 腐蝕位置別 發生을 살펴보면 表-4와 같다. 表에서 보면 管길이중 "A"部分(入出口側)에 腐蝕發生이 가장 많고 管斷面에서의 腐蝕發生은 "나"(180°方向) "라"(360°方向) 方向으로 주로 일어나고, 蒸發器 斷面에서의 銅管腐蝕은 "5" "6"部分(入口側)에서 주로 發生하였다.

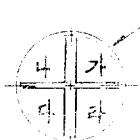
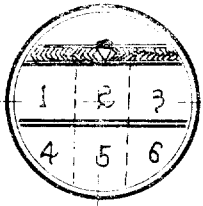
5. 腐蝕因子와 腐蝕原因 考察

5-1. 腐蝕機構

腐蝕理論中 가장 널리 알려진 것은 電氣化學的 Model²⁾이다. 卽 金屬腐蝕이 發生하려면 部位間的 電位差가 생겨 電流가 흘러야 하는것으로, 이 電位差의 發生要因은 組成差, 結晶狀態, 酸化皮膜의 不連續, 應力, 더께, 酸素濃度等이다.

그림 3에서 보는 바와 같이 腐蝕이 發生할 때에는 陽極部分에서 金屬이 녹고(酸化) 陰極部分에서 水素가스가 發生하는 등 여러 反應(還元)이 일어난다. 이러한 腐蝕性因子를 大別하면 溶存酸素, 流速, pH, 異種

表-4. 腐蝕 發生率

구분	부식 발생도	%	
부식발생 분위 (판 길이)	A + B + C	A	52.9
		B	35.3
		C	11.8
부식발생 방향 (판 단면)		가	6.7
		나	33.3
		다	26.7
		라	33.3
부식발생 위치 (중발기 단면)		1	6.3
		2	0
		3	12.6
		4	18.7
		5	31.2
		6	31.2

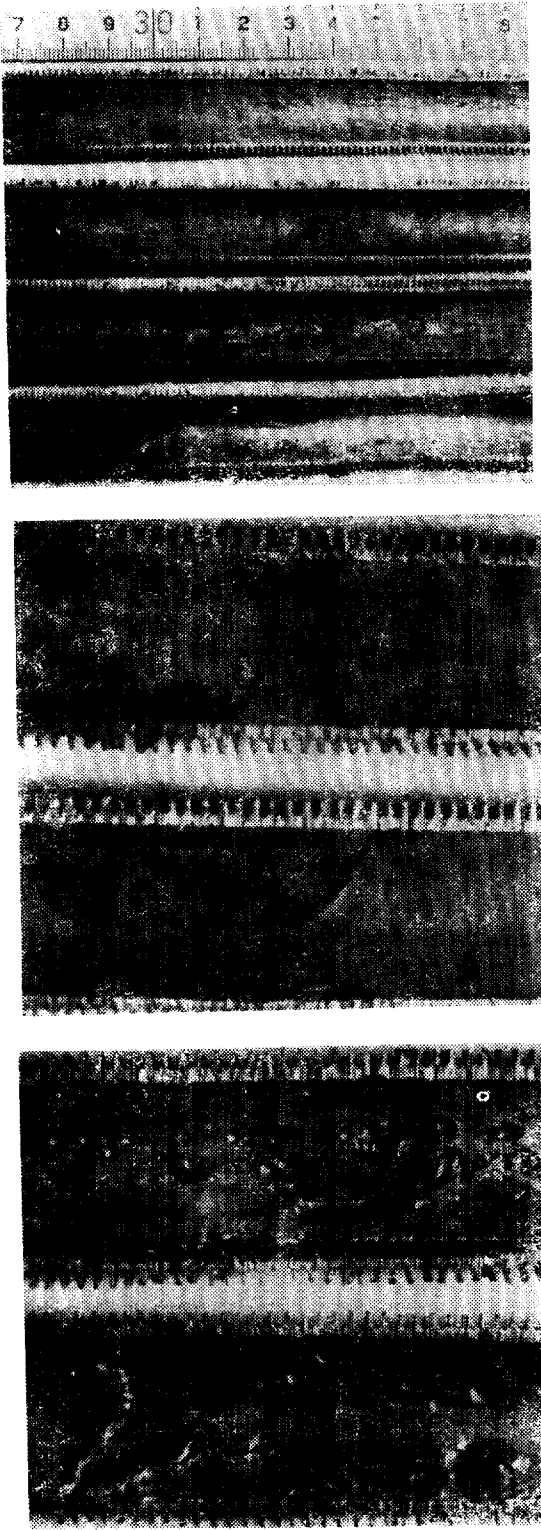


사진 1, 2, 3

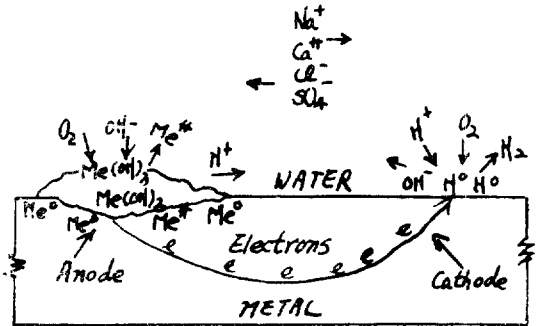


그림 3. 腐蝕發生機構

金屬接觸, 溫度的 影響이다. 따라서 銅의 電極電位(E)는 水素極基準³⁾으로 다음식 $E = 0.337 + 0.0295 \log(Cu^{+2})$ (V)으로 表示되며 約 ±0.35V 로 水素보다도 貴하므로 銅은 보통 條件下에서 酸水溶液中에서 水素와 置換되지 않기 때문에 水素復極에 依한 腐蝕은 일어나지 않지만 陰極의 酸化復極이 일어나면 電氣化學的으로 腐蝕이 일어나게 된다. 卽 酸 또는 Alkali 水溶液中에 酸化劑를 含有하고 있으면 銅은 腐蝕이 일어나게 된다. 그러나 弱 Alkali (pH=7~12) 水溶液中에서는 銅材中에 異種 金屬이 不純物로서 存在하지 않는 限 銅 表面이

表-5 Brine 分析值

區分	項目	pH (25°C)	純度 (%)	鐵 (ppm)	SO ₄ ⁻² (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	Cu (ppm)	M-al. (ppm)	分析日字
腐蝕發生前		9.6	41	7.5	8	63.7	trace	465	74. 3. 8
	後	10.0	42.9	31.5	trace	74.7	375	1268	75. 7. 9

酸化皮膜으로 不動態化하여 우수한 耐蝕성을 갖는다.

5-2. Brine의 重要化學的性質

5-2-1. 腐蝕發生前後의 Brine 分析值

上記表에서 腐蝕發生前에는 Cu 含量이 거의없고 M-al. 는 465ppm 이었으며 腐蝕發生後에는 Cu 含量이 375 ppm, M-al. 가 1268ppm 이었다.

5-2-2. 溫度變化에 따른 pH 變化

1級 試藥인 HNO₃, CaCO₃로 製造한 pH 8.5의 42% Brine, 工業用 HNO₃, CaCO₃로 製造한 pH 8.0 및 7.5의 42% Brine 과 工程循環中인 pH 9.6의 42% Brine 의 (各試料 共히 25°C 基準) 各各 溫度變化에 따른 pH 變化는 그림 4와 같다.

그림에서 4種類 試料 共히 溫度가 降下함에 따라 거의 비슷한 기울기를 갖고, pH가 크게 增加함을 나타내고 있으며 工程循環中인 Brine 은 循環溫度인 -10°C에서 pH 9.5를 維持하기 爲해서는 室溫 25°C에서 는 pH 8.25로 調整되어야 함을 알수 있다. 따라서 만일 Brine 製造 및 工程循環 Brine 의 pH 調整時 -10°C에서의 pH 9.5인것을 室溫인 25°C에서 pH 9.5로 조정하였을 경우 과잉의 Ca(OH)₂ 注入을 招來하여 이로

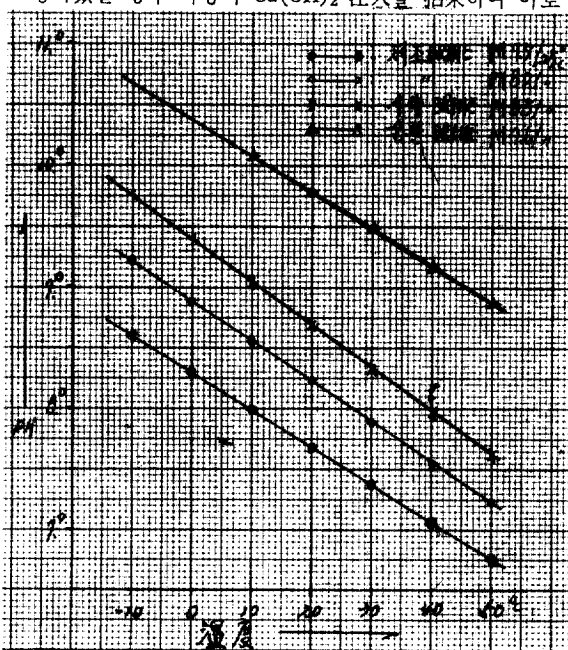


그림 4. 溫度變化에 따른 pH 變化

因하여 遊離 沈降性 Ca(OH)₂ 粒子가 存在하게 됨으로써 腐蝕과 浸蝕의 原因으로 作用하게 된다.

5-3. 異物質 混入에 의한影響

前述한 遊離沈降性 Ca(OH)₂ 粒子 以外에 循環系의 熱交換器와 配管의 新設 및 改補修時 完全 除去되지 않고 殘存하는 各種 沈降性 不純物은 不純物의 沈降速度가 Brine 流速보다 큰경우 卽, 流速이 느릴곳에 堆積함으로써 急激한 渦流를 發生, 흐름方向으로의 浸蝕 및 電氣化學的 腐蝕을 일으킨다.

5-4. 水流速度에 의한影響

循環工程의 熱交換能 增大를 爲하여 設計值인 2m/sec 보다 큰 流速 2.2m/sec 程度를 흘림으로써 水室 및 管内에 심한 渦流를 發生시켰고, 이로 因하여 發生된 渦流泡가 管入口와 管壁面에 계속적으로 衝突, 管保護皮膜을 破壞하고, 露出된 表面은 끊임없이 충격을 받아 浸蝕이 進行된다.

異物質이 混入되었을 경우, 이 現象은 더욱 加重되며 이러한 衝激腐蝕은 주로 入口 주변에 많이 일어난다.

5-5. 流電陽極의 影響

銅管의 電氣化學的 腐蝕 防止를 爲하여 設置한 流電陽極(Zn板)과 水室 平경과의 接觸이 不完全하여 充分한 陽極電流가 흐르지 못하기 때문에, 設計대로의 防蝕效果를 얻을 수 없으며, 오히려 流電陽極 表面에 水酸化物이 生成, 脫落이 일어난후 異物質로 作用, 腐蝕

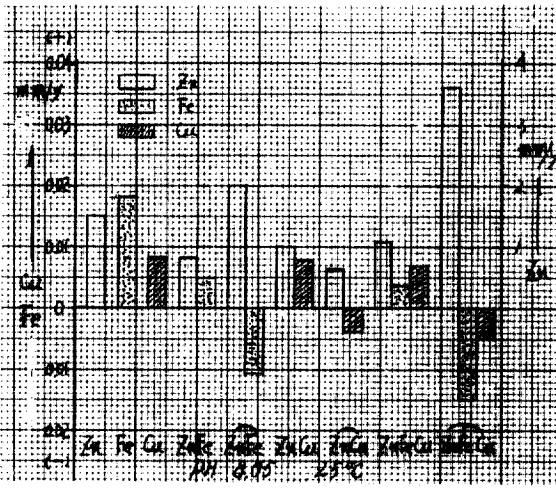


그림 5. 流電陽極 效果比較

을 促進하는 役割을 하게 된다⁴⁾.

이 現象을 살펴보기 爲하여 Cu, Fe, Zn의 各 試片을 流電陽極을 形成시킨것과 시키지 않은것을 各 各 Brine에 22日間 沈漬시켜 腐蝕實驗을 行하였으며 試片 處理方法에 있어서 銅片은 18% HCl으로 常溫에서 3 分間 洗淨하였으며 鐵片은 20% NaOH 溶液에 200g/l의 亞鉛粉末을 넣어 沸騰시켜 5分間 沈漬 洗淨하고 亞鉛片은 100g/l의 NaOH 溶液에 15分間 浸漬後 가압 水 噴霧로 洗淨한 結果는 그림 5와 같다. 그림에서 보던 流電陽極(Zn板)을 形成시켰을때 流電陽極 效果가 있으며 異物質의 形成은 Cu보다 Fe가 많았다.

6. 腐蝕防止對策

6-1. Brine 淸淨化

5-3에서 言及한 各種 異物質, 溶出된 Cu Ion이 開放系인 Brine Tank에서 空氣와 接觸하여 Brine 中에 溶存하게되는 酸素와 反應하므로써, 계속 腐蝕을 促進하고 있으므로 이 異物質과 Cu Ion(主成分[Cu₂(OH)₃NO₃])을 除去하기 爲하여 行한 實驗 及 方法은 다음과 같다.

6-1-1. 自然沈降法

Brine을 一定 容器에 靜置하여 淸淨化하는 方法으로 靜置時間 變化에 따르는 淸淨效果 及 沈降前後의 Brine

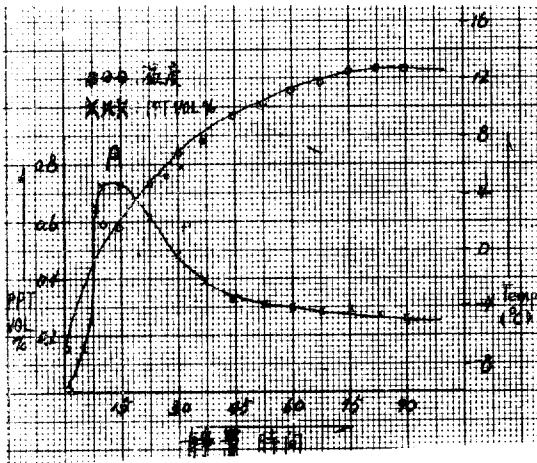


그림 6. 循環 Brine 靜置實驗結果

表-6 自然沈降前後分析值

1979. 3. 23.

項目	pH (25°C)	純度 (%)	比重 (d ₄ ²⁰)	Cu (ppm)	Cu除去率 (%)	靜置時間 (Hr)
沈降前	8.75	43.0	1.399	151	40.0	90
沈降後	8.7	42.6	1.396	90		

分析值는 그림 6^{o)}와 表-6와 같다.

그림 6에서 靜置시간에 따른 Brine의 溫度變化는 靜置後 80時間前에는 急上昇하나 그후에는 거의 一定하고 沈澱物 Volume %는 點 "A"까지는 自然重力沈降이 일어나며, "A"點 이후는 壓縮沈降이 일어나을 알 수 있다.

表-6에서와 같이 自然沈降時 Cu含量이 151ppm이었던 것이 90ppm으로 除去되는 效果를 얻었다.

그러나 그림-6에서 보는바와 같이 靜置된 Brine의 溫度가 晝夜間의 大氣溫度差에 依해 變化함으로써 密度流가 發生, 沈降효율이 底下하고, 또한 Brine이 淸淨化—異物質의 濃度低下—됨에 따라 Brine 中의 異物質 除去효율이 낮아졌다.

6-1-2. 連續沈降法

그림-7^{o)}와 같이 淨水工法의 傾斜板式 急速沈降理論을 導入 直四角形槽에 PVC 傾斜板을 設置하고, 여기에 循環系의 -10°C Brine을 빠내어 이를 室溫으로 加熱한 다음, 連續的으로 通液沈降處理하였다.

Brine 中의 Cu含有量은 143.9ppm으로부터 70.5ppm까지 減少시킬 수 있었으며 沈降處理 前後의 Brine 分析值는 表-7와 같다.

6-1-3. 濾過法

3~10μ 크기의 눈을 갖은 poly-propylene 濾過布로서

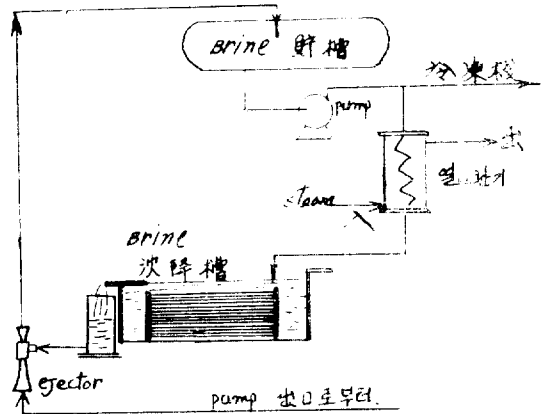


그림 7. 連續沈降工程圖

表-7. 連續沈降前後 分析值

1976. 7. 26

項目	pH (25°C)	純度 (%)	比重 (d ₄ ²⁰)	M-al. (ppm)	Cu (ppm)	Cu除去率 (%)
沈降前	8.75	41.3	—	580.5	143.9	
沈降後	8.75	41.3	—	505.0	70.5	

壓力濾過를 實施한 결과 Cu 除去量 及 異物質 除去量은 다음과 같았다.

表-8 濾過能力結果

1977. 4. 9

項目	Cu (ppm)	Cu 除去率 (%)	濾過量 (m ³ /D)	sludge 除去量 (g/m ³)	備 考
濾過前	99.2	1.85	3.9	259.5	sludge 中 Cu 分도 包含되어 있음.
濾過後	97.4				

6-1-4. 化學的 處理法

Brine 이 淸淨되어감에 따라 Cu 除去率이 점차 減少하고 Brine 中 Cu 含量이 100ppm 程度에 이르러서는 減少하지 않는 現象을 나타내므로 6-1-2, 6-1-3의 方法을 계속 行하면서 本化學的處理方法 一例로 들면 HNO₃ 로 Brine 의 pH 를 4.9±0.1로 調整, 靜置한 다음 Ca(OH)₂ 로 pH 를 다시 8.7±0.2로 調整, 靜置하여 上澄液을 分離하는 方法—을 實驗에서 얻는 結果는 表-9 및 그림-8와 같으며 引下후 pH 約 4.5에서 Cu 殘留量이 크게 減少하였다.

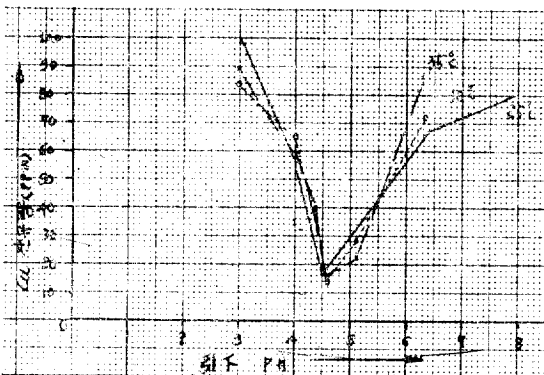


그림 8. 引下 pH 에 따른 Cu 殘留量

上記 實驗 結果를 現場 適用한 結果는 表-10와 같으며 Cu 殘留量은 50ppm 에서 11ppm 으로 M-al. 은 200 ppm 에서 100ppm 으로 減少되었다.

上法 6-1-1~4方法 外에도 여러가지 實驗을 通하여 Brine 의 淸淨化를 摸索하였으나 實效를 거두지 못하고 6-1-2, 3, 4의 方法을 並用 施行한 結果, 그림 9 과 같이

表-9 引下 pH 및 溫度에 따른 Cu 殘留量(實驗室)

原 pH	Brine 의 pH		Cu 含量(ppm)		
	引下 pH (HNO ₃)	引上후 pH (Ca(OH) ₂)	25°C	30°C	35°C
8.5	8.30	8.5	84.4	—	—
	6.40		67.2	77.1	86.2
	5.10		30.7	27.5	21.4
	4.50		13.6	14.5	16.1
	4.30		41.4	43.5	48.6
	4.00		50.8	63.0	57.8
3.10	89.2	—	—		
3.05	96.8	96.4	87.3	—	

(註) 試料 Brine Cu: 114.21ppm

pH 가 安定되었고, Cu 含量도 大幅의으로 減少되었다.

6-2. Brine 製造 方法 改善

Brine 製造時에 있어서 pH 調節劑인 Ca(OH)₂ 의 過量 注入으로 因한 遊離沈降性 Ca(OH)₂ 가 Brine 中에 存在하지 않도록 하기 위하여 各種 原料의 濃度 및 注入順序에 對한 諸 實驗을 通해 다음 그림-10에서 보는 바와 같이 pH 을 8.75(at 25°C)로 調整하는데 Ca(OH)₂ 의 注入量이 改善前에는 183g/100l-Brine 이었으나 改善後에는 103g/100l-Brine 으로 되어 80g/100l Brine 이

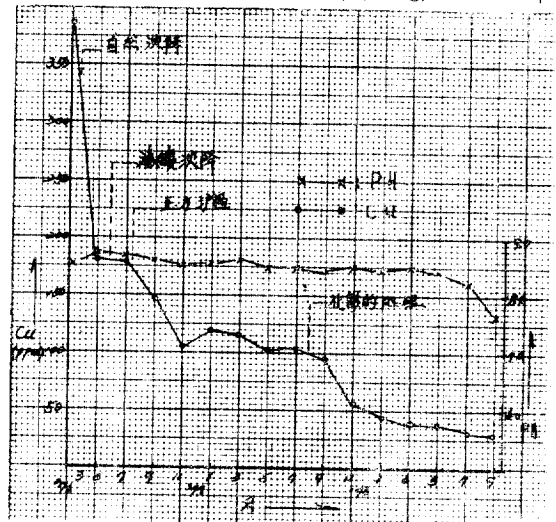


그림 9. Cu 및 pH 의 經年 變化

表-10 化學的處理前後分析值(現場)

1978. 5. 5

項目	pH (24°C)	純 度 (%)	比 重 (d ₄ ²⁰)	Fe (ppm)	Cu (ppm)	M-al (ppm)	Cu 除去率 (%)
處 理 前	8.2	38.98	1.395	33.69	50.72	206.80	78.8
處 理 後	8.8	38.98	1.395	0.72	10.75	101.88	

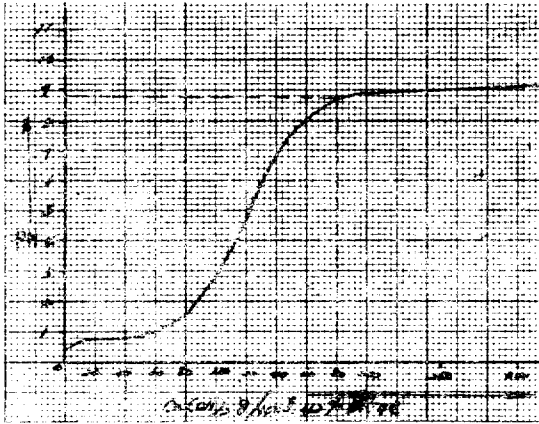


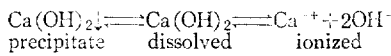
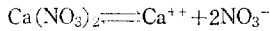
그림 10. Ca(OH)₂注入量에 따른 pH 변화

減少되었다.

6-3. Brine 最適 pH

腐蝕의 原因에서 考察한 바와같이 Brine 中에 不溶解性 Ca(OH)₂의 存在를 推定하고 Brine 中에 Ca(OH)₂ 이온積과 H₂O 解離 定數를 計算하여 沈降性遊離 Ca(OH)₂가 存在치 않는 것을 說明하면 다음과 같다⁶⁾.

1) 反應式



2) Ca(OH)₂ 注入實驗

Results	$b \leq b_c$	$b > b_c$
H ⁺	$K/2b$	$K \sqrt{\frac{c}{s}}$
pH	$\log b + \log \frac{2}{K}$	$\frac{1}{2} \log \frac{s}{K^2 c}$
[Ca(OH) ₂ ↓]	0	$b - b_c$
b_c	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{s}{c}}$	

c : Total Solid in Mole/l of Ca(NO₃)₂.

b : " " /l of Ca(OH)₂.

b_c : Critical b.

K : Dissociation Constant of Water.

s : Solubility Product Constant of Ca(OH)₂.

따라서 Brine 中에 Ca(OH)₂를 添加할때 添加된 Ca(OH)₂ 量과 pH 사이의 關係를 圖示하면 그림 11-a 와 같으며 $b \leq b_c$ 인 경우 $[\text{H}^+] = \frac{K}{2b}$ 에서 $b' = b_0 + \frac{K/2}{[\text{H}^]}$ 가 된다.

(b' : Ca(OH)₂ 添加量
b₀ : 最初 Brine 中 Ca(OH)₂ 量)

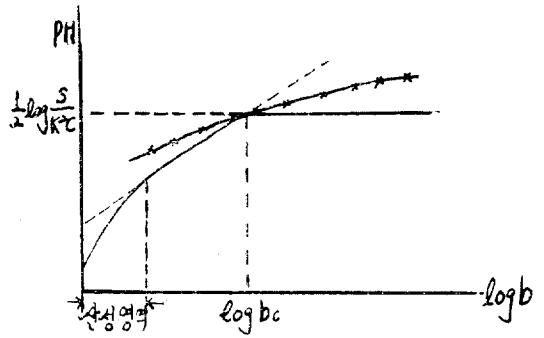


그림 11-a. Ca(OH)₂注入量과 pH와의 關係

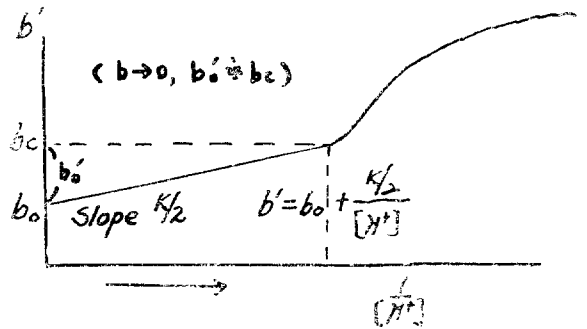


그림 11-b. Ca(OH)₂注入量과 $\frac{1}{[\text{H}^]}$ 와의 關係

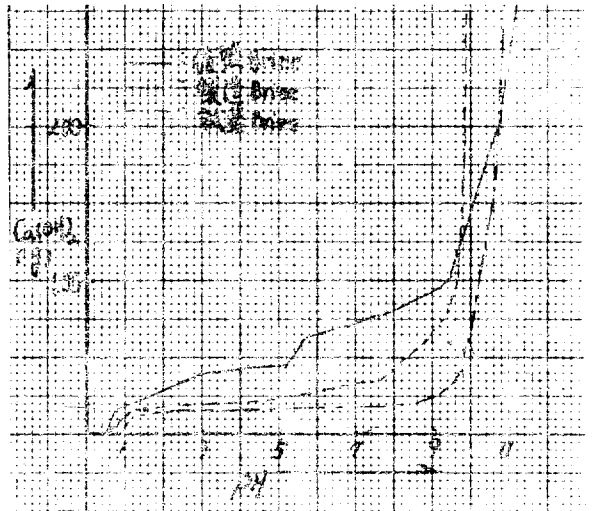


그림 11-c. Ca(OH)₂注入量과 pH와의 關係

그러므로 b'와 $\frac{1}{[\text{H}^]}$ 의 關係를 圖示하던 그림 11-b와 같으며 이를 바탕으로 Ca(OH)₂ 添加量과 pH와의 關係를 實驗한 結果는 그림 11-c와 같고 이 그림으로부터 單位 ($\log \frac{1}{[\text{H}^]} \rightarrow \frac{1}{[\text{H}^]}$) 變換을 實施, K 값을 求하였으며 添加前後 Ca(OH)₂ 量의 差를 Mol 濃度로

表-11 Brine 別 最速

區 分 項 目	循環 Brine	製造 Brine	試藥 Brine
pH 범위 (-5°C)	5.5~8.65	1.75~7.50	2.00~8.90
K (-5°C)	2.98×10 ⁻¹²	4.89×10 ⁻¹¹	1.33×10 ⁻¹²
s (-5°C)	2.55×10 ⁻⁵	1.36×10 ⁻⁵	4.02×10 ⁻⁶
$\frac{1}{2} \log \frac{s}{K^2 c}$ (-5°C)	8.95	7.60	8.9

表-12 Cu 와 Al-Brass 腐蝕速度比交

1978. 1. 31

區 分 回 數 材 料	무 게 減 量 (g)	腐 蝕 速 度 (m. d. d)	腐蝕速度對比 (Cu/Al-Brass)	實 驗 期 間 (日)	
1 次	Cu	0.222	27.9	139.5/1	20
	Al-Brass	0.0020	0.20		
2 次	Cu	0.2121	9.820	49.1/1	30
	Al-Brass	0.0057	0.20		
3 次	Cu	1.8017	16.087	1340/1	285
	Al-Brass	0.0017	0.012		

換算하여 b₀'로 놓으면 다음 식에서 s 값이 計算된다.

$$b_0' = b_c - b_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{s}{c}}$$

또한 임계점에서 pH 값은 $\frac{1}{2} \log \frac{s}{K^2 c}$ 이므로 K 및 s 값을 各各代入, pH 를 計算한 結果는 表 11과 같다.

그러므로 現在 使用中인 循環 Brine 은 -5°C 에서 pH=8.95 卽 25°C 에서는 pH=7.90 程度로 된다.

6-4. 管材質

Al-Brass 의 海水에 依한 耐蝕性이 DCuT₁-H 의 그것보다 큰것에 의거, Cu 分이 溶解되어있는 循環系 Brine (-1°C~-3°C)에 Al-Brass 와 DCuT₁-H 管을 浸漬, 腐蝕速度를 測定하였던바 그 結果는 表 12와 같다. 表 12¹⁾로 부터 Brine 에 있어서도 海水와 같이 Al-Brass가 DCuT₁-H 보다 耐蝕度가 훨씬 큼이 確認되었으며 따라서 冷凍機 1台分の 銅管을 Al-Brass 管으로 代置하여 長期間 使用에 따른 防蝕效果를 實驗中이다.

6-5. 設計 水流速度 維持

銅管內에서의 最大 流速을 2m/sec 以下로 維持되도록 하고, 入口辨는 全開한 狀態에서 出口辨으로 流量을 調整하여 水室이나 管內에서 渦流가 發生하지 않도록 하였다.

6-6. 流電陽極 管理 徹底

流電陽極의 取付 方法은 그림 12와 같으며 點檢期間은 每 6個月마다 實施토록하고 使用期間中에 Zn 板 밑의 고무 packing 틈이나 充填物틈으로 Brine 液이 浸潤

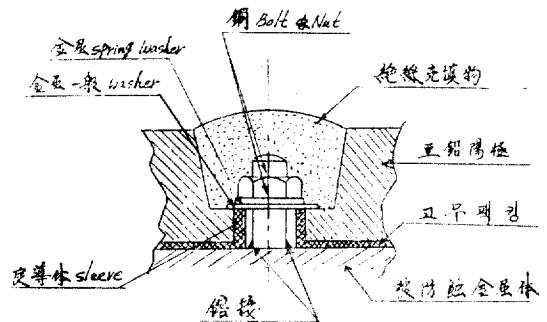


그림 12. 流電陽極 取付方法

하여 亞鉛陽極과 鐵陰極間에 電流回路의 短絡現象이 發生치 않도록하며 水室의 仕切板과 水室 胴間의 接合點은 paint 칠을 하거나 packing 을 끼워서는 안되며 金屬 光澤이 나도록 研磨하므로써 完全 接觸토록 하여 電流作用效率이 最大가 되도록 한다. 또한 胴 Flange 에 Cover Flange 를 달을때 Bolt 와 Nut 및 Flange 의 Bolt 孔에 良導電性의 黑鉛 Paste 外에는 아무것도 칠하여서는 안된다.

7. 結 論

銅管의 腐蝕防止를 研究 現場 適用 結果를 綜合하면 다음과 같다.

- 1) Brine 의 pH 는 實際 使用 溫度인 -5°C~-10°

C에서 8.8~9.1이어야하며 25°C에서는 7.7~8.0로 되어야 한다.

2) (1)에 의하여 Brine 중에 과잉으로 添加하던 pH조절제인 $Ca(OH)_2$ 량을 約 4.0g/l-Brine 줄일수 있게 되었다.

3) 流電陽極 表面에 生成되는 沈降性 水酸化물을 週期的으로 除去함으로써 流電陽極의 表面積을 계속 維持하여 防蝕效果를 增進하게 되었다.

4) 循環系統의 熱交換器, 配管 및 其他 施設裝置의 新設, 補修時에 철저한 청소로 異物質의 混込을 防止하여 異物質의 堆積 및 충돌에 依한 潰蝕을 減少시켰다.

5) 淸淨化作業(6-1-2, 3, 4)에 依해 Brine 중에 浮遊하고 있는 沈降性物質, 工事찌꺼기나 配管, 機器에 묻어 있던 雜異物과 遊離 $Ca(OH)_2$ 및 初期와 後續腐蝕에 依해 發生한 金屬錯體 例를 들면 $Cu_2(OH)_3NO_3$ 등을 除去하고, 入口辨을 全開한 狀態에서 出口辨으로 流量을 調節하여 濁流發生을 될수있는 限 最少化하였다.

그러나 아직도 Brine 중에 約 30ppm의 Cu 분기 存在하고 있고 드물지만 銅管入口部位에 浸蝕現象이 보이고 있으므로 今後 계속하여 Cu 분기의 完全除去와 腐蝕抑制劑 및 銅과 鐵의 $Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 系의 pH와 溫度變化에 따른 腐蝕에 對한 研究가 要望되고 있다.

그간 本 研究에 많은 關心을 갖고 指導하여 주신 KIST 化學工程 研究室 尹昌求 博士를 비롯하여 研究室

動力部, 工務部 여러분들에게 깊은 감사를 드린다.

Reference

- 1) 配管 Hand Book(産業圖書株式會社版) p.9)
- 2) 韓國 腐蝕學會誌 4卷 3號 p.83
- 3) 金屬防蝕技術便覽(日刊工業新聞社) p.319
- 4) 流體工學 Vol. 11, No. 9. p.549
- 5) 尹昌求, Private Communication 1977. 1. 25
 - a) 製造及循環 Brine 物性比較實驗(한일합성연구소 RB-1) 1975. 7. 5
 - b) 循環 Brine 中 Zn 板의 流電陽極效果(" RB-3) 1975. 12. 23
 - c) X-Ray diffraction 에 의한 分析(KIST) 1977. 3. 9
 - d) Brine 의 自然靜置條件實驗(한일합성연구소 WB-4) 1976. 3. 23
 - e) Brine 의 連續沈降裝置 1976. 7. 26
 - f) Brine 中 Cu 除去에 關한 實驗(한일합성연구소 RB-7) 1977. 3. 28
 - g) Brine 製法改善實驗(" RB-4) 1976. 1. 22
 - h) Brine 最適 pH 實驗(" RB-12) 1977. 5. 6
 - i) 循環 Brine 中 Al-Brass 와 Copper 의 腐蝕速度比較實驗(한일합성연구소 RB-13) 1978. 1. 31.