

한국부식학회지

Journal of the Corrosion Science Society of Korea

Vol. 14, No. 3, SEP 1985.

〈기술해설〉

부식억제제 이론 및 실제

김 면 섭

한양대학교 공과대학 화공과

1. 부식억제제와 pH

알칼리성 물은 anode에서 생성된 산성염을 중화시키고 cathode에 흡착된 수산화이온에 의하여 음극분극을 증가시키므로 일반적으로 산성 물에서보다 부식성이 적다. 중탄산이온은 cathode에서 생성된 수산화이온과 반응하여 탄산이온으로 되어 물의 칼슘이온과 반응하여 탄산칼슘으로 침전된다.



이와 같이 생성된 탄산염의 얇은 피막은 열전도에 방해되지 않을 정도에서는 방식피막의 역할을 할 수 있다. 그러나 이 방법은 탄산칼슘 scale억제제로 처리된 냉각수에서는 사용될 수 없다. 용존고체가 많은 알칼리성 물은 부식성이 있을 수 있다. anode에서의 부식반응은 Fe^{2+} 이온이 생기고 이것이 용액과 금속표면의 조건에 따라 여러가지 방법으로 반응한다. 천천히 부식되는 경우에는 anode표면에서 Fe^{2+} 이온은 Fe^{3+} 이온으로 용존산소에 의해 산화되어 얇고 밀착된 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 피막을 형성한다. 만약 순환수 중에 억제제의 농도를 유지하면 억제제는 부식을 감소시키고 피막의 손상된 부분을 보완할 수 있다. 아연은 잘 사용되는 cathode 억제제이다. 아연은 cathode에 흡착된 수산화이온과 반응하

여 불용성 수산화아연의 피막을 만든다. 이때 아연이온은 용해된 상태로 금속표면에 도달되어 표면에 흡착된 수산화이온과 반응해야 한다. 만약 용액의 pH가 7.5 이상이면 대부분의 수산화아연이 용액중에서 침전된다. 이리하여 가용성 아연은 방식성을 잃을 뿐만 아니라 침전된 수산화아연은 금속표면에 쌓이게 되어 농담전지 부식을 일으키며 열전도를 나쁘게 한다. 수용액 중에서 가용성 아연의 손실을 막기 위하여 안정제 즉 chelate 제(예 polymaleic acid)가 사용된다. 이들은 아연과 가용성 착이온을 만들어 아연이 쉽게 침전되지 않도록 한다. 안정제는 착이온이 금속표면에서 수산화이온의 높은 농도와 만날때 분해되어 수산화아연이 침전되도록 잘 선택되어야 한다. 어떤 경우에는 안정제의 아연착이온이 침전되어 보호피막 *중에 포함될 수도 있다.

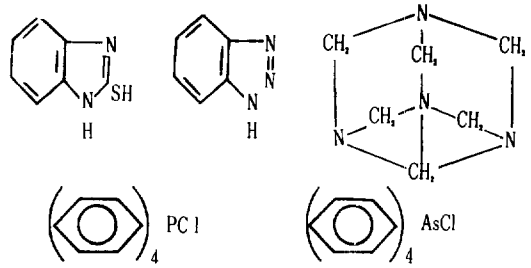
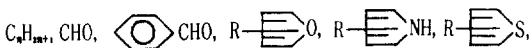
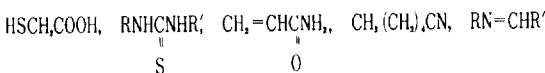
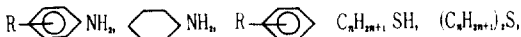
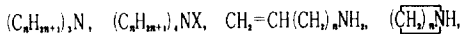
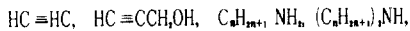
Anode 억제제에는 크롬산염이나 아질산염과 같은 산화억제제와 정인산염과 같은 비산화 억제제가 있다. 산화억제제는 anode표면에 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성속도를 증가시켜 산화전위를 증가한다. 크롬산염은 냉각수계의 anode 억제제로 가장 잘 알려진 것이다. 이것은 대단히 효과적이기 때문에 다년간 아연이나 무기중합인산염 등과 같은 cathode 억제제와 함께 많이 사용되어 왔다. 그러나 환경오염 문제 때문에 제한을 받는다. 이것은 알칼리 pH에서 더 유

익하게 사용된다. 정인산염도 알칼리성 냉각수제에 유용한 부식억제제이다. 정인산염의 한 역할은 anode 표면의 용액을 완충하며 국부적인 높은 pH를 유지하게 한다. 이 높은 pH는 anode에 형성된 산염을 중화하고 물의 자연부식성을 감소시킨다. 또한 정인산염은 빠른 부식이 일어나는 경우에 제이철인산염침전을 형성하여 영구적인 방식을 하게 한다. 그 자신은 좋은 피막형성제는 아니지만 침전된 제이철인산염이 표면을 분극하여 이온과 산소의 확산을 느리게 하여 부식전류를 감소시킨다. 제이철인산염은 무기인산염의 존재에서 형성된 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 피막중에 발견된다. cathode 억제제에서와 같이 인산염은 방식을 위해 용해된 이온으로 anode에 있어야 한다. 알칼리성 물에서의 tricalcium phosphate와 제이철인산염의 적은 용해도는 방식효과의 감소와 인산염침전에 의한 오염의 위험 때문에 높은 pH에서의 무기인산염의 사용을 오래전부터 방해하였다. 인산염계의 사용은 pH 7 까지로 일반적으로 제한되어 왔다. 이 문제는 tricalcium phosphate의 침전과 침전되는 물질의 오염을 방지하는 새로운 안정제의 개발에 의해 해결되었다. 아연과 함께 사용될 경우에도 안정제 사용은 전보다 적은 양의 인산염으로도 효과적으로 방식할 수 있다.

2. 유기부식억제제

(1) 산용액환경

산용액 중금속의 방식에 사용되는 유기부식억제제의 간단한 것은 다음과 같다.



부식억제제로 될 수 있는 유기화합물은 그 분자중에 N, S, O, P 등의 원자 또는 이중결합이나 삼중결합을 가지고 있다.

(i) 물리흡착

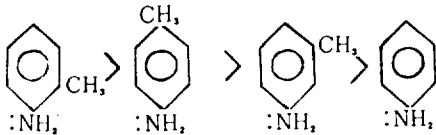
억제제분자가 용액중에서 proton을 받아 유기분자양이온으로 된다. 그 예는 다음과 같다.



철은 표면에서 anode반응(철의 용해)과 cathode반응(수소발생)이 동시에 일어나 부식된다. 유기분자양이온은 수소이온과 동시에 철표면에 끌려가 흡착된다. 이 물리흡착이 충분히 일어나 안정하면 철표면의 cathode반응은 억제된다. 이때 중요한 것이 탄화수소기(R)의 크기이다. R가 길수록 철 표면을 덮는 면적이 넓고 상호간의 van der waals 인력에 의하여 더욱 치밀한 수소성 피막이 형성된다. 유기분자양이온이 금속표면에 물리흡착할때 부식되어 있는 금속표면의 하전상태의 영향이 크다. 금속의 부식전위가 그 금속의 zero charge potential(ZPC)보다 비한 쪽에 있느냐 귀한 쪽에 있느냐에 따라 흡착성이 달라진다. 예를 들면 황산 중의 철의 부식전위는 ZPC와 같거나 약간 비한 쪽에 있으므로 alkyltrimethylammonium 이온은 황산 중의 철표면에의 물리흡착은 약하다. 따라서 방식효과가 크지 않다. 이 계에 halogen 화이온을 가하면 halogen 화이온이 철표면에 특이흡착을 하여 철의 ZPC가 귀한 쪽으로 이동하기 때문에 alkyltrimethylammonium 이온의 흡착이 용이하게 되어 방식효과가 있다. 다른 예는 n-decylamine의 방식효과는 I⁻이온의 첨가로 대단히 커진다. 이 효과를 상승효과라 한다. 따라서 amino계 부식억제제는 황산이나 인산 중에서도 염산 중에서 철을 보다 효과적으로 방식한다.

(ii) 화학흡착

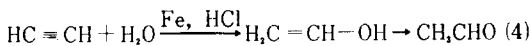
철표면에 물리흡착된 유기분자양이온이 철의 cathode 반응에 의하여 환원되어 중성분자로 되어 N, O, S 등의 극성기에 다시 비결합전자대를 만든다. 이것이 철의 빈 d-궤도에 연결되어 화학흡착으로 된다. 따라서 화학흡착은 물리흡착보다 강하다. 화학흡착은 부식억제분자의 흡착의 중심이 되는 극성기의 전자 공여성의 세기에 영향을 받는다. 예를 들면 산 중에서 철에 대한 방식 효과는 다음과 같다⁴⁾



Aniline의 비결합전자대는 benzene 환의 이중결합과의 공명때문에 전자공여성이 약해지고 O, P-toluidine은 methyl기의 영향으로 전자공여성이 강해지기 때문이다. 흡착중심원자의 전자공여성이 충분히 크더라도 방식효과가 크지 않을때도 있다. 예를 들면 황산 중의 철에 대한 alkylsulfide류의 방식효과⁵⁾에서 alkyl기의 구조에 따라서 방식효과가 크게 달라져 n-butyl기와는 달리 tert-butyl기에서는 흡착기에 인접한 alkyl기의 가지들 때문에 흡착중심원자가 흡착가능한 거리까지 금속표면에 가까이 갈수 없기 때문에 방식효과를 나타내지 않는다. 이것을 입체방해라 한다. alkyl기의 소수성이 클수록 방식효과는 크다. 그러나 소수기가 커지면 용해도가 감소하는 결점이 있다.

(iii) 피막형성

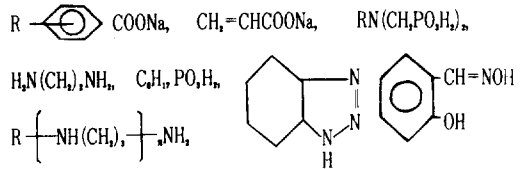
염산 중에서의 철에 대한 acetylene의 부식억제의 경우는⁶⁾ acetylene의 삼중결합의 π전자를 철에 제공한 화학흡착이 일어난다. 다음 cathode 반응에 의하여 환원되고 또한 철의 촉매작용에 의하여 다음 식과 같이 수화반응과 전위가 일어난다. 이것이 중합하여 소수성피막이 생겨 방식한다.



(2) 중성액환경

중성부근의 수용액 중에서의 철강의 부식은 주로 용존된 산소에 의한 것이다. 철표면으로의 산소의

확산이 부식을 지배하고 있으므로 유기부식 억제제 중에서 특히 흡착피막형 부식억제제에 의한 방식은 곤란하다. 따라서 이 환경에서 사용되는 유기부식 억제제는 용액중의 용존산소를 이용하여 철을 부동태화시키는가 부식에 의해 용출된 금속이온과 불용성 화합물 또는 표면chelate를 만드는 것이 유리하다. 이것들 중에는 다음과 같은 것이 있다.



(i) 산화피막

안식향산염이나 계피산염은 중성부근의 저염산농도 수용액 중에서 산소가 존재하면 철을 방식한다. 이것은 안식향산 음이온이 철표면에 강하게 흡착되어 철의 anode 반응을 크게 억제하며 부식전위가 철을 부동태화시키기에 충분한 전위까지 귀한 쪽으로 shift 한다. 안식향산은 그 자신 산화력이 없음에도 불구하고 철을 부동태화 할 능력이 있는 것은 이 때문이다. 따라서 수용액 중에서 철의 부동태화를 방해하는 음이온 예를 들면 halogen화 이온등이 존재하면 효력이 감소된다⁷⁾

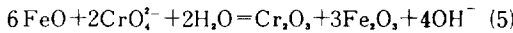
(ii) 침전피막

Amino 안식향산의 방식효과는 benzen 환의 amino기의 치환위치에 따라 다르며 0 위치에 amino기가 있을 때가 가장 크다⁸⁾ 철의 부동태화가 일어나기 어려운 높은 염농도 중에서도 방식효과가 크다. 이 작용은 안식향산과 같이 철을 부동태화시키는 이외에 용출된 철이온과 불용성의 chelate 화합물의 피막을 철표면에 형성하기 때문이다. 따라서 amino 안식향산은 안식향산과는 달리 용존산소가 없어도 방식효과가 크다. 금속표면과 안정한⁹⁾ chelate 화합물을 만드는 것은 금속이온과 5-6 원환을 만드는 물질이다. chelate 화합물의 안정성은 용액의 pH에 영향을 받는다. 그러나 수용성 chelate를 만드는 경우에는 부식을 촉진한다. 침전피막형성형부식억제도 비극성기가 방식효과에 영향을 준다.¹⁰⁾

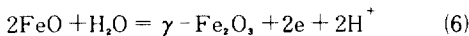
3. 무기부식억제제

(1) 크롬산염

크롬산염은 anode 부식억제제이다. 이것은 철 또는 비철합금의 방식에 대단히 유효하다. 흡착에 의하여 강한 화학적 결합을 만들고 철을 산화하여 $Cr_2O_3 + Fe_2O_3$ 혼합산화물을 형성하고 log반응속도 법칙에 따라 성장하여 보호피막을 만든다. CrO_4^{2-} 는 생성된 $FeO \cdot nH_2O$ 또는 $Fe(OH)_2$ 를 $Fe(OH)_3$ 로 산화하고 $Cr(OH)_3$ 로 환원된다. 수산화물은 Fe_2O_3 와 Cr_2O_3 로 탈수된다.



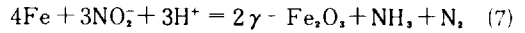
이 억제제는 염소 이온이나 황산이온과 같은 반응성 이온에 예민하므로 방식을 위한 한계 농도가 있다. 이 한계농도는 크롬산이온이 충분히 흡착될 양이어야 한다. 이 한계농도 이하에서는 부식 특히 pitting이 많아지며 이 농도 이상에서는 부식이 급격히 저하된다. 강을 적당히 방식하기 위한 크롬산염의 정상 조절농도는 초기에는 500~100mg/l로 크게하여 염소이온이나 황산이온의 영향에 견디게 하고 다음은 200~250mg/l로 유지한다. 38-66℃와 pH 6~10정도에서의 방식에는 큰 문제가 없다. 강은 다음 기구로 방식된다. 방식 산화층을 만들기 위한 산소의 근원으로 되어 전자를 받아들이며 환원생성물인 Cr_2O_3 는 방식층에 들어가지 않는다.



pH는 6-11가 적당하다.

(2) 아질산염

아질산나트륨은 anode 억제제이며 강을 방식할 한계농도가 요구된다. 한계농도는 용액중의 반응성 물질의 양에 의해 달라진다. 억제제와 반응성 이온의 농도비가 1보다 작으면 탄소강은 부식된다. 보통 300-500mg/l가 방식에 적당하다. 방식산화물 피막은 아질산이온이 금속표면에 흡착되어 산화반응음으로서 형성된다.



(3) 규산염

규산염은 anode 억제제이다. 수용액 중에서는 $nNa_2O \cdot mSiO_2$ 의 여러 조성으로 표현되며 단순한 이온 또는 콜로이드로 존재한다. 탄소강의 방식에서는 pH, 온도, 용액의 조성의 영향을 많이 받는다. 용존 고형물의 농도가 크면 콜로이드계가 불안정하므로 부식효과가 적어진다. 용존 고형물이 500mg/l 정도로 적을 경우에는 규산염의 효과는 크다. 규산염의 농도는 SiO_2 로 20~40mg/l가 적당하다. 규산염은 anode 억제제이므로 저 농도에서는 pit 생성 가능성이 크다. 그러나 침식 정도는 아질산염이나 크롬산염의 경우보다 적다. 실리카와 알칼리산화물의 비가 저탄소강의 방식에서 중요하다. 그 비가 2:5:3이 보통 효과적이다. 비철합금에서는 더 높은 비율이 유효하다. 방식기구는 수산화 제 2 철과 실리카겔의 보호피막의 형성이라고 생각된다. 음으로 하전된 실리카가 anode에서 실리카겔을 만들고 수산화 제 2 철 침전과 작용하여 강의 보호피막을 만든다.

(4) 몰리브덴산염

몰리브덴산나트륨은 anode 억제제이다. 탄소강을 가장 잘 방식하려면 몰리브덴산나트륨의 농도가 한계값보다 커야 한다. 200mg/l 정도의 염화물 농도에서는 100mg/l 이상 가해야 한다. 염소이온이나 황산이온은 금속표면에 쉽게 흡착되어 부동태 피막 형성을 방해한다. 몰리브덴산나트륨은 비산화성 억제제로 보호피막을 만드는 것을 돕기 위하여 적당한 산화제를 가할 필요가 있다. 가장 많이 사용되는 것이 산소이다. 밀폐계에서는 아질산나트륨과 같은 산화성염이 사용되어야 하며 $NaMoO_4 : NaNO_2 = 60 : 40$ 가 보통 사용된다. pH 5.5-8.5에서 사용되며 전해질 농도에 예민하며 염소이온이나 황산이온의 영향이 크다. 금속표면에 몰리브덴산 제 2 철의 피막이 형성된다.³⁰⁾ 처음에 약간의 부식이 일어나 제 1 철 이온이 금속과 용액의 계면에서 몰리브덴산 이온과 반응하여 이것이 불용성 몰리브덴산

제 2 철로 산화된다. 그것이 즉시 금속표면에 덮혀져 얇고 강한 보호피막을 만든다.

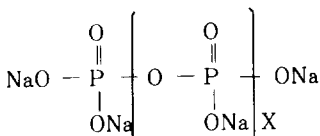
(5) 인산염

인산나트륨은 anode 억제제이며 산소의 존재에서만 효과가 있다. pH의 영향이 크다. M_2HPO_4 가 방식력이 가장 작고 M_3PO_4 가 가장 크다. 중성에서는 M_2HPO_4 로 존재하게 된다. 용존된 산소는 금속표면과 반응하여 얇은 $\gamma-Fe_2O_3$ 피막을 만드나 속도가 느려 부식이 일어나 이 사이에 생성된 산화물이 구멍들을 메우고 인산 제 2 철이 생겨 비교적 두텁게 막이 입혀진다. 이 층은 철이온의 확산을 막으며 금속이 보호된다. $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 는 보호피막은 아니나 구멍들을 막아준다” 전해질 농도에 예민한 억제제이다. 염소이온은 pitting을 일으킨다. 산화물 피막 구멍에 염소이온이 쉽게 흡착하여 가용성 화합물을 만들고 이것들이 가수분해되어 국부적인 anode 침식을 일으키는 산성용액으로 되게 한다. 부식정도는 피막과피속도와 피막재생 속도에 좌우된다. 피막과피 속도는 부식성 이온의 농도에 관계되며 피막재생 속도는 인산염과 산소의 농도에 관계된다. 억제효과는 수질과 pH 그리고 약간은 온도에 관계된다. 칼슘 경도가 큰 물에서는 경도의 영향이 크다. 칼슘침전을 방해하기 위한 분산제는 농도와 pH가 순환수의 증가에 따라 커지는 순환 냉각수계에서는 더욱 중요하다.

4. Cathode 부식억제제

(1) 폴리인산염

가장 많이 쓰이는 cathode 억제제이다.



보통 유리질폴리인산염은 $X = 12 - 15, 1Na_2O : 11 P_2O_5$ 이다. 부식억제효과는 X에는 별로 관계가 없고 pH에는 영향이 많아 중성에서 억제효과가 더 크다. 전해질 농도에는 영향이 많으며 두종의 금속

사이의 galvanic attack를 조절하는데 효과가 크다²³⁾ 칼슘과 같은 2가 양이온이 강의 효과적인 방식에 필요하다. 이들은 cathode로 이동하는 양으로 하전된 콜로이드를 생성시키며 무정형중합체를 만든다. 칼슘은 폴리인산염의 사슬을 연결시킨다. $Fe_2(P_2O_7)_3 \cdot (Na, H) FeCa(PO_3)_2 \cdot 8H_2O$ 가 피막에서 발견된다. 폴리인산염은 방식효과 외에 용해도가 작은 무기 scale인 탄산칼슘이나 황산칼슘을 방지하며 철과 망강을 안정화한다. scale 생성의 감소는 결정면에 폴리인산염의 흡착을 도와 결정성장을 이롭게 한다.

(2) 포스폰산염

폴리인산염과 다른 점은 인과 탄소의 결합이 있다는 점이다. 이것은 가수 분해를 덜 받는다. 두 종류 즉 amino tri methylene phosphonate “AMP”와 1-hydroxyethylidene 1, 1 diphosphonate “HEDP”가 있다. 특히 높은 pH에서 유용하며 25~20 mg/l가 사용된다. AMP는 탄산칼슘과 황산칼슘의 scale을 조절하며 다가이온과 착이온을 만들며 철과 망강등을 안정화한다.²⁴⁾ 가수분해 안정도 때문에 알칼리성이 강한 냉각수에서의 인산칼슘 침전은 문제되지 않는다. 그러나 AMP는 염소가 있으면 분해되어 정인산이온이 된다. 포스폰산염은 여러 금속이온과 가용성 안전한 착염을 만들어서 부식을 촉진한다. 부식은 비철합금 특히 구리합금에서 더 심하다. 그러나 아연이온을 첨가하면 부식은 감소된다. AMP와 HEDP는 수질과 온도에 많은 영향을 받는다. HEDP는 AMP와 유사한 성질을 가지나 산화를 덜받으며 염소존재에서도 사용될수 있다.

5. 다성분부식억제제

(1) 중금속계

(i) 크롬산아연

크롬산아연이 가장 많이 쓰이는데 산소를 제거하므로 cathode 억제제이다.²⁵⁾ 아연과 크롬산이온은 부식억제에 상승효과를 가진다. 5~10mg/l Zn, 0~20mg/l CrO₃가 많이 쓰인다. 구리합금의 방식은 물론 알루미늄합금등에도 유효하다. pH 5.5~7.5 가

적합하다. AMP와 함께 사용하면 탄산칼슘과 황산칼슘 scale를 방지하며 pH 9 까지에도 사용할 수 있다.

(ii) 폴리인산아연

이것은 전해질 농도의 영향이 적으며 탄산칼슘이나 황산칼슘의 방해가 적으며 철이나 비철금속을 방지하며 세척효과도 있으며 다가금속이온과 정으로 하전된 콜로이드를 만든다. 아연은 금속표면에 보호피막을 형성하는 속도를 증가시킨다.³⁶⁾ 이것은 cathode 억제제이다.

(iii) 포스폰산아연

탄소강에 대단히 유효하다. 20~80%가 사용된다. 구리함금에서는 구리의 포스폰산 착염보다 더 강한 더 안정한 아연의 포스폰산 착염을 만들어 cathode 부식을 억제한다. pH 6.5~9에서 사용된다. 온도의 영향은 적으며 전해질 농도의 영향도 적다.

(2) 비 중금속계

(i) AMP/HEDP

cathode 부식억제제는 1.5 : 1 AMP/HEDP가 탄소강방식에 가장 좋다. pH 7.5에서 좋으며 온도에는 예민하지 않으며 전해질 농도의 영향도 적다. 15mg / 1 전인산농도가 사용된다.

(ii) 폴리인산염

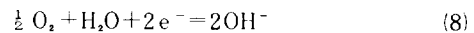
Cathode 억제제이며 40~80% 폴리인산염 15mg/1이 탄소강의 방식에 좋다. pH는 6~8이고 온도의 영향은 적으며 전해질 농도의 영향도 적다.

(iii) 폴리인산염

Cathode 부식억제제는 폴리인산염이 하고 anode 부식억제제는 정인산염이 한다. 보통 20~80%, 15mg/1가 사용된다. pH 6.0~8.5에서 사용되며 pH 에는 큰 영향이 없으며 온도의 영향도 적으나 반응성이 온도의 영향 특히 염소이온의 영향이 커서 pitting이 조성된다.

6. Scale 조절

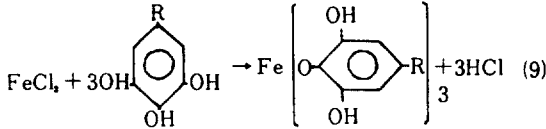
냉각수에서 일어나는 큰 문제는 scale 조절이다. pH 6.0~6.5에서 냉각수의 전 알칼리도가 적으면 탄산칼슘의 침전은 생기지 않으며 20~30ppm의 무기인산염을 사용하여도 좋을 정도로 인산칼슘은 충분히 용해한다. 광물질 scale 조절은 인산염과 polyol의 ester 또는 저 분자량 acrylic acid계 중합체등 유기인화합물로 해결된다. 이 새로운 약품은 적당히 사용되면 알칼리성 용액중에서 완전히 탄산칼슘의 침전이 방지된다.⁵⁾ 전열표면에서의 광물질 scale의 침전과 억제제의 기구는 잘 알려져 있지는 않으나 경험적으로 세 원인 즉 안정효과, 결정결함, 분산으로 생각된다. 안정효과는 과포화용액에서 탄산칼슘, 인산칼슘 또는 다른 광물질의 침전을 방지 또는 지연하기 위한 유기약품의 역할이다. 광물질이 scale 방지약품을 함유하는 용액으로부터 침전할 때에는 결정결함을 가지게 되는 경우가 많다. 이들 결함된 결정은 응집경향이 적다.^{6,7)} 분산성 즉 분산된 고체의 응집과 침강을 막는 성질은 직접 scale 억제제와 관련되어 있는 경우가 많다. 분산성은 보통 전하반발에 의한 것이다. 분산제는 입자의 표면과 물리 또는 화학적으로 반응하여 음전하밀도를 증가하여 입자들이 서로 반발하도록 한다. 고체물질이 탄산칼슘, 인산칼슘, 수산화 제 2 철과 같이 첨가제에 의하여 침전되는지 mill scale, 점도입자, 장치오염 물질과 같이 공급수나 공기에 의해 계로 들어오는 지에 따라 분산제의 분산성이 달라진다.^{8, 9, 10, 11, 12, 13)} 냉각탑에서의 조작조건이 광물질 scale 조절에 대단히 중요하다. 부식될때 cathode 표면에서



반응이 일어나면 수산화알칼리도가 증가하므로 scale을 조절하며 중탄산염이 가수분해되어 탄산이온으로 되는 속도를 증가한다.¹⁴⁾ 알칼리성 계에서는 scale 억제제 공급량의 감소가 재난의 원인이 될 수 있다. 이 물은 보통 탄산칼슘, 인산칼슘에 의해 포화되어 있다. 약품 공급량이 감소되면 이들 광물질은 침전하고 다시 더 약품을 공급하더라도 침전된 scale을 빨리 다시 제거하지 못하게 되는 경우가 많

다. 부식은 침전된 곳에서 일어나며 열전도성도 나 빠진다. 앞으로는 공업용수의 부족이나 환경오염 문제 때문에 많은 순환이 필요하며 보충수의 질이 나쁜 경우가 많아질 것이다.¹⁵⁾ 이때의 문제는 scale 억제제로 해결할 수 있다.

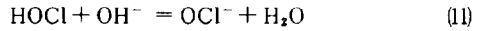
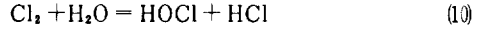
철 침전물 제거에는 기계적방법과 화학적 방법이 있다. 기계적방법은 water hydroblasting, landing, flow-through abrasion sponges 등으로 soft deposit는 잘 제거되나 hard한 baked-on deposit는 잘 제거되지 않는다. 화학적 방법에서는 강산이나 고농도(10%)의 착염제가 82℃까지의 온도에서 사용된다. 이때 억제제가 섞여 있다하여도 금속표면을 녹이며 유독성기체가 발생되기도 한다. mimoso tannin 이 iron deposit 제거에 유용하다.



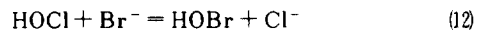
scale 방지제로는 ethylenediaminetetra (methylene phosphonic acid), aminotri(methylenephosphonic acid), 평균분자량 2000의 sodium polyacrylate 등이 있다.

7. 생물학적 조절

산성 크롬산염과 인산염계 냉각수처리가 보통인데 생물에 의한 오착이 큰 문제점이 되는 경우가 많다. 이에는 염소가 많이 사용되며 보통 과량으로 사용된다. 생물 성장을 억제하는 크롬산염과 같은 약품은 환경오염 때문에 사용을 제한받게 되었다. 생물 성장을 억제하는 유기약품도 잘못 조절하면 성장을 촉진할 수도 있다. 오늘날은 유출수 중의 잔존 염소량은 최소로 하도록 하는 것이 보통이다. 알칼리성 냉각수계에서 사용되는 염소량을 제한하는 또 하나의 인자는 냉각탑내의 선반을 탈리그링화시키는 문제이다.¹⁶⁾ 알칼리성 물에서는 염소는 살생물제로서의 기능이 보다 적다. 이것은 물중에서 염소기체가 비균등화반응으로 가수분해되어 차아염소산을 만들어 이것이 차아염소산이온으로 되기 때문이다.



이온화되지 않은 차아염소산은 강한 살생물제이다.¹⁷⁾ 차아염소산의 평형상수는 5.6×10^{-6} 이므로 pH 7.5에서는 50%, pH 8.5에서는 10%의 차아염소산이 남아있게 된다. 알칼리성 조건에서 염소를 사용하는 효과적인 방법중의 하나는 저 농도의 연속 공급이다. 순환수에서는 염소는 0.2~0.5ppm로 공급되며 염소공급에 비산화성 살생물제와 분산제가 필요에 따라 가해진다. 이산화염소는 알칼리성 냉각수계에 염소 대신에 가끔 사용된다. 이산화염소는 효과적인 산화제이며 염소보다 pH에 덜 예민하다. 이것은 암모니아와 반응하지 않으므로 암모니아에 많이 오염되어 있는 냉각수계에 사용하면 좋다. 그러나 이것은 냉각수계에서 기체로 잘 빠져나가며 slime 생성 유기체에서는 효과가 적다. 오존도 산화성 살생물제로 냉각수계에 사용된다. 오존은 환경을 오염시키는 부생물을 만들지 않는 강한 산화제이다. 브롬화합물중에서 브롬을 만드는 화합물은 염소 대신에 사용될 수 있다. 브롬은 물 중에서 염소와 같은 방법으로 반응한다. 차아브롬산은 $K=2 \times 10^{-9}$ 으로 차아염소산보다 약한 산이며 알칼리성 물에서는 이온화가 되지 않은 꼴로 작용한다. pH 8에서는 약 50% 해리한다. 염화브롬은 냉각수계에서 브롬제공제로 가능하다. 효과는 있으나 유해하므로 잘 받아들여지지 않으며 대단히 부식성이 강하므로 특별한 장치가 필요하다. 염소는 브롬보다 강한 산화제이므로 차아염소산은 브롬이온을 산화한다.



이 반응은 냉각수계에서 차아브롬산을 만드는 방법으로 이용된다. 물 중에서 브롬을 발생시키는 유기약품도 사용된다. 비산화성 살생물제를 보완하기 위하여 사용된다. 이것들은 박테리아의 신진대사를 방해한다. 이들은 잘 조절되어 사용되면 효과가 크나 독성이 크므로 주의를 요한다. 공업용 냉각수계에서 부식, scale 생성, 침전에 앞서 미생물피막이 형성된다.¹⁸⁾ 물중의 깨끗한 금속표면에는 미생물학적 활성물질인 생물피막이 얇게 형성되어 이 생

물 피막이 정착제가 되어 다른 더럽혀짐이 일어난다. 이것을 방지하기 위하여 최근에는 생물분산제가 사용된다. 이들은 slimy 한 생물학적 침전물을 떼어내어 분산시킨다. 생물분산제는 염소나 살생물제를 돕는다. 생물적인 인자가 많은 부식과정에서 중요한 역할을 한다. 박테리아를 감소시키는 황산염은 혐기성 침전물에서의 부식성 황이온의 원인이다. 박테리아를 침전시키는 물질과 박테리아를 산화하는 황은 또한 강을 부식할 수 있다.²⁰⁾

참 고 문 헌

1. W.G. Characklis, *Biotechnology and Bio-engineering*, **23**, 1923(1981).
2. C.O. Obuekwe, et al, *Appl. and Env. Microbiol.*, **41**, 766(1981).
3. M.J. Pryor, et al, *J. of Electrochem. Soc.* **100**, 203(1953).
4. D.C. Silverman, *Corr.*, **38**, 541(1982).
5. P.H. Raiston, *Mater. Prot. and Perfor.*, **11**, (6), 39(1972).
6. R.W. Lahann, *J. of Sediment. petro.*, **48**, 337(1978).
7. L. Dubin, *J. of Cooling Tower Inst.*, **3** (1), 17(1982).
8. G.H. Nancollas, *CORROSION/82*, Preprint No. 20, National Assoc. of Corr. Eng., Houston, Texas(1982).
9. D.T. Reed, et al, *Proc. internat. Water Conf.*, **35**, 1(1976).
10. A.S. Krisher, *Mater. Perfor.*, **18**(1), 21 (1979).
11. A.S. Krisher, *ibid.*, **21**(5), 9(1982).
12. Anon., *ibid.*, **4**(8), 70(1965).
13. R.J. Franco, *Proc. Internat. Water Conference*, **39**, 93(1979).
14. D.H. Troup, et al, *Werkstoffe und Korrosion*, **29**, 321(1976).
15. E.W. James, et al, *Chem. Eng.*, August 30, 95(1976).
16. Anon., *Cooling Tower Institute Water Treating Committee, report of work in progress*, **21**(3), (1982).
17. G.C. White, *Handbook of Chlorination*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY, (1972).
18. E.G. Fochtman, et al, *Disinfection with Ozone*, International Ozone Institute, (1977).
19. W.G. Characklis, 43rd Internat. Water Conf., Preprint No. IWC-82-10, Pittsburgh, Pennsylvania, October 25-27, (1982).
20. D.H. Pope, *CORROSION/ie*, Preprint No. 147, National Assoc. of Corr. Eng. Houston, Texas(1983).
21. NBS Special Publication 511-1. Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States. A report to Congress by the National Bureau of Standards. (Adjusted at 1981 dollars.)
22. E.J. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, **112**(2), 124(1965).
23. J.M. West, *Electrodeposition and Corrosion processes*, p.59, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1971.
24. M. Cohen, et al, *Z. Electrochem.*, **62**, 969 (1958).
25. G.B. Hatch, "Influence of Inhibitors on Differential Aeration Attack on Steel II-Dichromate and Orthophosphate," NACE Annual Conference, March(1964).
26. J.F. Conby, et al, *Mater. protect.*, **6**(1), 55(1967).
27. M. Cohen, *J. Phys. Chem.* **56**, 451(1952).
28. W.J. Lorenz, *Corr. Sci.*, **5**(2), 121(1965).
29. D.R. Robitaille, *Mater. Perfor.*, **15**(11), 40(1976).
30. J.B. Lunsden, et al, *Corr.*, **34**(5), 55(1978).
31. M. Cohen, *ibid.*, **32**(12), 461(1976).
32. G.B. Hatch, *Ind. and Eng. Chem.*, **44**(8), 1780(1952).
33. G. Butler, *Proc. Third European Symp.*

- Corr. Inhibitors, Univ. Ferrara, p.753 (1970).
34. P.H. Raiston, J. Pet. Tech., **21**(8), 1029 (1969).
35. G.B. Hatch, Mater. Protect. **4**(7), 52(1965).
36. G.B. Hatch, et al, Mater. Protect., **3**(8), 35(1964).
37. Ibid., **11**(1), 39(1972).
38. US Patent No. 4, 206, 075.
39. 小林 등, 防食技術, **32**, 627(1983).
40. 遠藤, 腐食抑制剤, p.125.
41. N. Hackerman, et al, J. Electrochem. Soc., **113**, 677(1966).
42. ibid., Ind. Eng. Chem., 523(1954).
43. G. Trabaneli, et al, Advanced in Corr. Tech., vol. 1, p.158, Plenum Press(1970).
44. J.N. Putilova, 3rd International Congr. on Metallic Corrosion(Moscow), Ent. Abst., p.99-101(1965).
45. G.W. Poling, J. Electrochem. Soc., **114**, 1209(1967).
46. R.J. Tedesch, et al, Corrosion, **31**,130 (1975).
47. K.G. Sheth, et al, Corr. Tech. August, 233(1961).
48. 藤井 등, 防食技術, **12**, 424(1973).
49. 小林 등, ibid., **34**(7), (1985).
50. A. Weisstuch, et al, Mater. Perform., **10**(4), 11(1971).